



Etude de matériaux dopés Yb^{3+} pour une émission laser large bande autour de $1\mu\text{m}$

Vincent Petit

► To cite this version:

Vincent Petit. Etude de matériaux dopés Yb^{3+} pour une émission laser large bande autour de $1\mu\text{m}$. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2006. Français. <tel-00718699>

HAL Id: tel-00718699

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00718699>

Submitted on 18 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE CAEN/BASSE-NORMANDIE
U.F.R DES SCIENCES
ECOLE DOCTORALE S.I.M.E.M

Thèse

Présentée par

Mr Vincent Petit

et soutenue

le 27 Octobre 2006

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE CAEN

Spécialité : Milieux dilués et optique fondamentale

(Arrêté du 7 août 2006)

**Etude de matériaux dopés Yb^{3+} pour une émission laser large
bande autour de $1\mu\text{m}$**

Membres du Jury :

Mr Paul Moretti, Professeur (Univ. de Lyon)

Rapporteur

Mr Bruno Viana, Directeur de Recherche CNRS (Univ. Paris)

Rapporteur

Mr François Balembois, Professeur (Institut d'Optique Orsay)

Mr Patrice Camy, Maître de Conférence (Univ. Caen)

Mr Richard Moncorgé, Professeur (Univ. Caen)

Mr Jean Louis Doualan, Chargé de Recherche CNRS (Univ. Caen)

Directeur de thèse

*A mes amis,
A ma famille,
A mes parents,
A Marion et à Victorien,*

Remerciements

Les trois ans se sont déjà écoulés et il reste tellement de choses à explorer sur les terres rares dans le CaF_2 ... Je tiens à remercier toutes les personnes qui pendant ces années de thèse ont réussi à m'aiguiller et à m'apprendre. Il y en a eu beaucoup alors excusez-moi pour les oublis.

Ce travail de thèse a été mené au sein de l'équipe Matériaux et Instrumentation Laser (MIL) du Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL). Je remercie Monsieur le Directeur Serge Bouffard de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et le Professeur Richard Moncorgé pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de son équipe.

Je tiens à remercier Paul Moretti et Bruno Viana pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je tiens aussi à remercier François Balembois pour avoir accepté de faire parti du jury de thèse en tant qu'invité.

Je remercie principalement Jean-Louis Doualan qui fut le directeur de cette thèse. Merci pour m'avoir dirigé tout au long de ces trois années de thèse, grâce à lui, ma curiosité scientifique s'est accrue et je regretterai nos discussions autant scientifiques que politiques. Il reste en plus tellement de voies à explorer, il faudrait étudier le SrF_2 , le BaF_2 ...

Merci aussi à Patrice Camy pour m'avoir accompagné tout au long de cette thèse. Ces deux années de cohabitation dans le même bureau, lui ont permis de voir que ce n'est pas facile de vivre à mes côtés. Je pense qu'il s'en est pas mal sorti et qu'il a réussi à faire face à tous mes changements d'humeurs.

Merci à Richard Moncorgé pour les discussions scientifiques et plus particulièrement pour les calculs de champs cristallin. Merci aussi pour m'avoir permis de faire autant de congrès et ainsi de pouvoir rencontrer une quantité importante de gens intéressants venant de tous horizons.

Cette thèse m'a permis de travailler sur une grande quantité de sujets. Le projet MALAGO a mis en jeu à lui seul une quantité importante d'acteurs, des permanents, des post-docs. Je tenais à remercier toutes ces personnes qui se sont unies pour mener au mieux un

projet ambitieux, merci à Fabrice Gourbilleau (SIFCOM, Caen), Richard Rizk (SIFCOM, Caen), Anne Sophie Jacqueline (SIFCOM, Caen), Patrice Nagtegale (CIRIL, Caen), Chantal Gunther (GREYC, Caen), Laurence Méchin (GREYC, Caen). Ce projet a de plus pu être mené grâce à OSEO ANVAR et à la délégation normande du CNRS.

L'étude du CaF_2 m'a aussi permis de travailler avec une multitude de personnes. Je tenais à remercier Xavier Portier (SIFCOM, Caen) pour son aide quant à l'observation des modes de vibrations par spectroscopie Raman ; merci également à Patrick Georges ainsi qu'à Frédéric Druon pour m'avoir accueilli durant deux semaines au sein de l'équipe ELSA de l'institut d'optique (Orsay). Bien que les objectifs fixés n'aient pu être atteints, j'ai appris beaucoup sur les cavités lasers et j'y ai surtout pris goût.

A la fin de cette thèse, une dernière voix d'exploration a été entreprise sur la fabrication de guides d'ondes optiques dans du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ par implantation ionique. Cette étude m'a conduit à aller faire des manip durant une semaine au sein du LPCML (Lyon) avec le Professeur Paul Moretti. J'en garde un réel bon souvenir, j'y ai appris énormément de choses sur le plan scientifique mais aussi sur le plan humain. Merci Paul Moretti d'avoir fait tout votre possible pour mener cette étude, j'en resterai toujours très reconnaissant.

Il ne faut pas oublier que les différentes voies d'explorations menées au long de cette thèse, ont pu avoir lieu grâce au soutien technique de Florent Porée, de Philippe Leprince et de Vivien Ménard. Florent moi aussi j'aurai une maison un jour ! Philippe, tu verras avec Mathieu, on en péchera du bar et du gros même ! Enfin pour le moment je vais plutôt aller pêcher la baleine au Japon. Ménardos, bon courage pour ta recherche 🐼 !

Loïc et Alban, avec qui allez vous prendre une bière maintenant le soir ? Pleurez pas, il y a Alain qui est toujours prêt pour faire la fête. Loïc je tenais à l'écrire noir sur blanc, les semi-conducteurs ont de l'avenir, c'est toi qui as raison. Par contre Alban, si ça marche pas la recherche pour toi, saches que tu peux te recycler dans les courses de F1, ce n'est pas pour rien si on t'appelle Albonzo, non ?

Il est grand, fort (scientifiquement, parce que sinon il n'a pas de muscle 🐼), élégant souvent habillé en blanc, menu, avec énormément de classe, c'est Patrice Nagtegale. J'aurai

du rajouter qu'il est maniaque ! Merci de m'avoir épaulé pendant ton court séjour en tant que postdoc au CIRIL.

J'adresse également mes remerciements à tous les autres membres du laboratoire. Merci à nos deux secrétaires Nicole Viargues et Marie Reydellet et excusez-moi mais l'administratif j'ai toujours autant de mal.

Merci à Stéphanie Renard pour m'avoir épaulé durant les deux premières années de cette thèse. Je tiens à remercier également tous les autres thésards : Aurégane Audren, Julie Douady, Muriel Ferry, Luc Kervevan, Renaud De Saint Denis, Nicolas Passily, Corina Budasca, Anas Hajaji, Tomoko Muranaka...

Je profite de remercier tous mes plus proches amis : Héloïse, Jeff, Matias, Sandrine, Conchy, Luis, Olivia et Julien. Je tenais à remercier plus particulièrement Sophie qui sera à mes yeux toujours la plus grande violoniste, merci de m'avoir redonné goût aux études et de m'avoir donné envie de partir en postdoc au Japon.

Un énorme merci à Linda pour m'avoir supporté et épaulé spécialement durant les six derniers mois de cette thèse.

Pour finir je tenais à remercier mille fois ma famille et tout spécialement mes parents. Sans vous j'aurai arrêté l'école il y a déjà longtemps, merci de ne pas avoir écouté les dires des maîtres et maîtresses qui ne croyaient pas en moi.

Je souhaitais faire une dernière dédicace à Victorien ainsi qu'à sa petite sœur Marion qui devrait bientôt venir au monde.

Introduction.....1

Chapitre I. Etude spectroscopique du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ 5

A. Introduction	3
B. Etat de l'art	8
B.1. Le CaF_2 dopé terres rares trivalentes.....	8
B.1.1. Techniques expérimentales de caractérisation	8
B.1.2. Outils théoriques	9
B.2. L'ytterbium trivalent dans le CaF_2	10
B.2.1. Structure électronique de l'ion Yb^{3+}	10
B.2.2. Répartition des ions Yb^{3+} au sein de la matrice de CaF_2	12
B.2.3. Sites de symétrie cubique	14
B.2.4. Sites de symétrie C_{4v} et C_{3v}	15
B.2.5. Site(s) présent(s) à plus forte concentration	17
B.3. Bilan sur l'état de l'art des études spectroscopiques du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$	18
C. Spectroscopie sélective de cristaux de CaF_2 faiblement dopés Yb^{3+}	20
C.1. Introduction	20
C.2. Méthode de synthèse des cristaux de CaF_2 par Bridgman - Stockbarger.....	21
C.3. Dispositifs expérimentaux.....	23
C.4. Spectroscopie du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ à faible concentration et à basse température.....	24
C.4.1. Sites de symétrie cubique O_h	24
C.4.2. Sites de symétrie tétragonale C_{4v}	31
C.4.3. Sites de symétrie trigonale C_{3v}	36
C.5. Bilan et discussion.....	41
D. Spectroscopie sélective à forte concentration – Formation de complexe(s)	44
D.1. Evolution de la spectroscopie avec la concentration en Yb^{3+}	44
D.1.1. Apparition d'un site majoritaire à forte concentration en Yb^{3+}	45
D.1.2. Emission dans le visible	49
D.1.3. Discussion	52
D.2. Caractérisation spectroscopique des agrégats d' Yb^{3+} dans la matrice de CaF_2 ...	54
D.2.1. Choix des cristaux	54
D.2.2. Caractérisation des sous niveaux Stark du multiplet $^2F_{7/2}$	57
D.2.3. Caractérisation des sous niveaux Stark du multiplet $^2F_{5/2}$	61

D.2.4. Bilan	62
E. Conclusion et Bilan.....	67
Annexe I. Bilan des études des ions Yb^{3+} isolés dans la matrice de CaF_2	69
Annexe II : Calcul du champ cristallin et loi des barycentres.....	72
Références du chapitre I.....	76
 <u>Chapitre II. Emission laser large bande à $1\mu\text{m}$, à partir de monocristaux dopés Yb^{3+} ...83</u>	
A. Introduction	85
A.1. Particularités lasers des ions Yb^{3+}	87
A.2. Potentialités de la matrice de CaF_2	88
B. Propriétés spectroscopiques de l'Yb^{3+} dans le CaF_2 fortement dopé	90
B.1. Détermination des sections efficaces d'absorption	90
B.2. Détermination du temps de vie radiatif	93
B.3. Calcul des sections efficaces d'émission	98
C. Potentiel laser et comparaison avec les autres matériaux	102
C.1. $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$: les points forts.....	102
C.1.1. Les propriétés thermomécaniques	102
C.1.2. Sections efficaces de gain	104
C.2. Les lasers $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$: limites physiques	105
C.2.1. Fraction de population minimale dans l'état excité.....	105
C.2.2. Intensité de saturation du pompage optique.....	107
C.3. Bilan sur les potentialités lasers du $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$	109
D. Tests lasers réalisés sur les cristaux de $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$	113
D.1. Essais lasers en pompage Sa :Ti.....	113
D.1.1. Dispositif expérimental	113
D.1.2. Résultats lasers	114
D.2. Tests lasers en pompage diode à 920nm	123
E. Modélisation du fonctionnement laser quasi-trois niveaux.....	128
E.1. Présentation du modèle numérique	128
E.1.1. Historique	128
E.1.2. Approche utilisée	128
E.2. Comparaison du modèle avec l'expérience - Pompage Sa :Ti.....	136

E.3.	Comparaison du modèle avec l'expérience en pompage diode	140
E.3.1.	Influence du choix des cristaux sur les performances lasers.....	144
E.3.2.	Comparaison entre le pompage à 917.5 et 980nm	148
F.	Etude exploratoire d'autres dopages à base de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$	152
F.1.	Le CaF_2 codopé Yb^{3+} , Nd^{3+}	152
F.1.1.	Principe.....	152
F.1.2.	Propriétés spectroscopiques	153
F.1.3.	Résultats laser $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, Nd^{3+}	156
F.2.	$\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, Na^+	159
F.2.1.	Mesures spectroscopiques	159
F.2.2.	Essais lasers.....	161
G.	Développements et applications du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$	163
G.1.	Lasers en régime continu.....	163
G.2.	Lasers en régime à impulsions brèves.....	163
G.3.	Amplificateurs optiques	164
G.4.	Lasers THz	165
G.5.	Guides d'ondes	165
H.	Conclusion.....	166
	Références du chapitre II	168

Chapitre III. Emission laser à 980nm à partir de guides d'ondes dopés Yb^{3+}177

A.	Généralités	181
A.1.	Choix de la source laser permettant l'émission à 980nm.....	181
A.1.1.	Sources lasers à 980nm	181
A.1.1.1.	Laser à base de semi-conducteurs	181
A.1.1.2.	Lasers à base de matériaux dopés ytterbium	182
A.1.2.	Potentialités lasers des guides d'ondes dopés Yb^{3+}	187
A.1.3.	Conclusion.....	191
A.2.	Enjeux technologiques et choix de la méthode de fabrication	192
A.2.1.	Influence de la diode laser de pompe sur les propriétés des guides	193
A.2.2.	Bilan des enjeux et choix de la méthode de fabrication.....	203

B. Caractérisation optique de guides d'ondes de SiO₂ :Yb, Ge, Ti réalisés par pulvérisation magnétron réactive	204
B.1. Présentation du projet MALAGO	204
B.1.1. Objectifs du projet	204
B.1.2. Les verrous technologiques	205
B.2. La synthèse des guides d'ondes de SiO ₂ :Yb, Ge, Ti	206
B.2.1. Technique de dépôt	206
B.2.2. Paramètres de synthèse	208
B.3. Caractérisation et optimisation des guides d'ondes de SiO ₂ :Yb,Ge,Ti	209
B.3.1. Propriétés structurales et chimiques	209
B.3.2. Caractérisation spectroscopique des guides de SiO ₂ :Yb, Ge, Ti	215
B.3.2.1. Fluorescence et durée de vie des ions Yb ³⁺	215
B.3.2.2. Observation de la présence de germanium	221
B.3.2.3. Bilan des mesures spectroscopiques	222
B.3.3. Mesures d'indices et d'épaisseurs	223
B.3.4. Mesures de pertes	226
B.3.5. Caractérisation des premiers guides linéaires	230
B.4. Bilan sur la caractérisation des guides d'ondes de SiO ₂ :Yb, Ge, Ti	232
C. Simulation et optimisation des paramètres critiques	233
C.1. Influence des différents paramètres sur l'effet laser à 980nm	233
C.1.1. Influence de la durée de vie	234
C.1.2. Influence de la concentration	236
C.1.3. Influence des pertes de propagation	238
C.1.4. Conclusion	240
C.2. Différentes approches pour augmenter l'indice de réfraction	241
C.2.1. Ajout de titane	241
C.2.2. Ajout d'Aluminium	243
C.2.3. Comparaison guides d'ondes SiO ₂ :Yb, Ge, Ti, Al et SiO ₂ :Yb, Ge, Ti ...	245
D. L'implantation ionique du CaF₂ :Yb³⁺	247
D.1. Introduction	247
D.2. Méthode de fabrication des guides d'ondes	248
D.3. Premiers essais de fabrication de guides de CaF ₂ : Yb ³⁺ implantés H ⁺	249
D.4. Premières caractérisations optiques des guides de CaF ₂ : Yb ³⁺ implantés H ⁺ ...	251
D.4.1. Observation du guidage en champ proche	251

D.4.2. Mesures spectroscopiques	253
D.5. Discussion	258
E. Conclusion.....	259
Références du chapitre III.....	262
<u>Conclusion</u>	<u>271</u>

Depuis l'apparition des premières diodes lasers dans les années 80, les performances des lasers solides à base de verres ou de cristaux dopés terres rares ont connu un véritable essor. Les premières diodes émettant autour de 808nm étaient alors favorables pour le pompage des matériaux dopés Nd^{3+} . Ces ions terres rares présentent cependant quelques inconvénients tels que des processus d'absorption dans l'état excité et des transferts d'énergie entre les ions, qui ont pour conséquence une réduction de l'efficacité du pompage.

Les lasers s'intègrent de nos jours, dans un grand nombre d'applications et il a été nécessaire de les adapter aux besoins que ce soit pour la production de lasers à impulsions brèves, d'amplificateurs ou bien de lasers en régime continu.

L'ytterbium trivalent s'est trouvé être un candidat particulièrement intéressant. Il présente des durées de vie plus longues que le néodyme et, sa structure simple qui conduit à seulement deux niveaux d'énergie évite les processus de relaxation croisée et d'absorption dans l'état excité. Les lampes flash auparavant utilisées ne permettaient pas de pleinement profiter du potentiel laser de cet ion.

Parallèlement aux études réalisées sur les matériaux lasers solides, les besoins de développer des sources émettant autour de 980nm se sont fait ressentir pour le pompage des amplificateurs télécoms dopés erbium. Ainsi dans le début des années 90, les diodes lasers émettant entre 900 et 980nm sont apparues ce qui a largement profité aux lasers solides dopés Yb^{3+} . Dès lors l'étude des matériaux dopés ytterbium a connu une effervescence actuellement toujours en constante progression.

L'objectif des études actuelles sur les lasers solides dopés terres rares est la réalisation de systèmes lasers de fortes puissances, en régime continu ou et en impulsions brèves. Pour cela, deux types de matériaux sont actuellement utilisés, les cristaux et les verres. Les cristaux tels que le YAG, ont de bonnes conductivités thermiques qui sont favorables à la réalisation de lasers de forte puissance. Les verres grâce à la répartition désordonnée des ions terres rares, ont des bandes larges qui sont adaptées à la réalisation de lasers à impulsions brèves.

Le premier but de cette thèse était la détermination d'un matériaux combinant les bonnes propriétés des cristaux avec celles des verres. La combinaison de ces propriétés permettrait d'obtenir un matériau laser intéressant pour une large gamme d'applications. C'est ce qui nous a conduit à travailler avec la matrice de $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$. Elle présente, comme nous le verrons, des propriétés spectroscopiques proches de celles d'un verre, de plus, il s'agit d'une matrice qui possède une bonne conductivité thermique proche de celle du YAG. Elle est donc un candidat tout à fait compétitif pour la réalisation de systèmes lasers.

Le second objectif de cette thèse a été l'étude d'un système laser compact en optique guidée émettant autour de 980nm. L'objectif était la réalisation d'une source de pompe pour les amplificateurs télécoms dopés erbium. Deux types de sources sont actuellement utilisées, les semi-conducteurs et les fibres optiques dopées ytterbium. Les semi-conducteurs actuels émettant autour de 980nm, ne combinent pas une forte puissance et une faible divergence (M^2) requise cependant pour le pompage de fibres optiques dopées erbium. Nous avons donc décidé de travailler sur la réalisation d'un système laser compact dopé Yb^{3+} en optique planaire guidée.

Le **chapitre I** de cette thèse sera consacré à l'étude spectroscopique de la matrice de CaF_2 dopée ytterbium trivalents. Cette matrice dopée Yb^{3+} a été le sujet d'un grand nombre d'études mais aucune n'a permis de caractériser complètement tous les sites présents aussi bien à forte qu'à basse concentration en terres rares. Des études de spectroscopie sélective à basse température nous permettront de caractériser tous les sites, et ainsi de compléter les résultats rapportés dans la littérature.

Le **chapitre II** présente les propriétés spectroscopiques des cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, ainsi que leurs performances lasers en pompage diode et Saphir:Ti (Sa:Ti). Un modèle laser quasi trois niveaux sera alors introduit visant à évaluer leur potentiel laser. Afin de profiter au mieux des processus de transferts d'énergie pouvant augmenter l'efficacité laser, l'étude spectroscopique et laser du co-dopage de ces cristaux avec des ions néodymes sera alors présentée. Nous étudierons également un autre type de co-dopage avec des ions Na^+ . Le potentiel laser de ces trois systèmes sera discuté et nous passerons en revue les différentes applications du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ qui ont été mises en oeuvre suite à nos travaux.

Le **chapitre III**, porte sur la réalisation d'une source laser compacte émettant à 980nm. Deux alternatives ont alors été utilisées, l'une utilise la pulvérisation magnétron réactive avec des cibles de silice et des codopants, et l'autre l'implantation ionique des cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$. L'utilisation d'un verre multi-composants pour la première voie d'exploration sera commentée. Nous discuterons des matériaux utilisés ainsi que des méthodes employées et mettront en avant, à l'aide d'un modèle numérique, les potentialités lasers pour un laser en guide d'onde à base d' Yb^{3+} .

Chapitre I.

Etude spectroscopique du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$

Chapitre I. Etude spectroscopique du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$

A. Introduction

Au début du siècle dernier, W. J. Humphreys fit l'observation que les cristaux de fluorine (Fluor-Spar) étaient extrêmement sensibles aux effets thermiques [Humphreys1904]. Grâce aux propriétés de thermoluminescence des cristaux provenant d'*Amelia Court House* (Virginie), le simple fait de les tenir dans ses mains les rend lumineux. W.J. Humphreys entreprit alors une vaste étude de recensement de cristaux provenant d'Asie, d'Europe et même d'Amérique. A l'aide d'une technique utilisant des arcs électriques, comme source d'excitation et un spectrophotomètre visible pour la détection, il put quantifier l'ytterbium ainsi que l'yttrium présent dans la fluorine naturelle. Il conclut que presque tous les cristaux recensés présentaient de l'ytterbium, reconnaissable par deux raies principales de fluorescence situées à 3694.37 et 3988.16 Angstrom. Parmi tous ces cristaux, trois d'entre eux provenant du Texas, de Bolivie et de Virginie, étaient particulièrement riches en yttrium et en ytterbium.

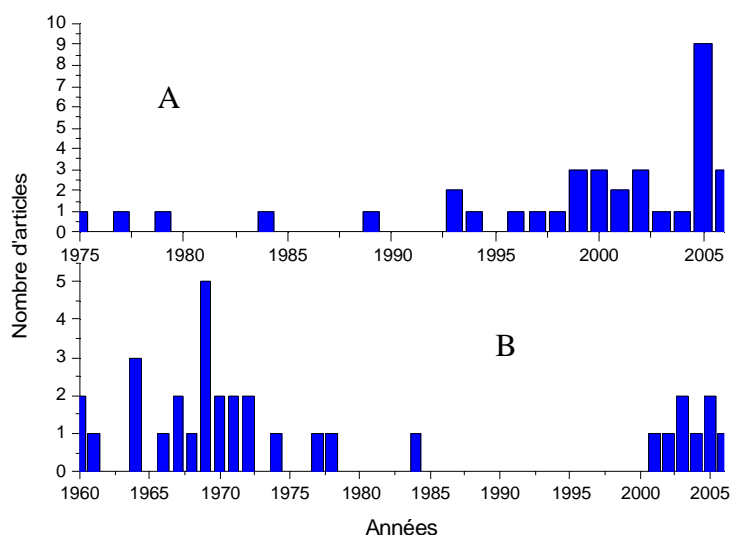


Figure I.A.1: Evolution dans le temps du nombre de publications sur le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ à partir de deux moteurs de recherche (A : ISI Web of KnowledgeSM et B : APS Physics)

En 1909, G. Urbain entrepris à son tour, des mesures de phosphorescence cathodique [Urbain1909] sur de la fluorine naturelle et pu mettre en évidence une quantité importante de

terres rares. De nombreux travaux sont venus s'ajouter à ces précédentes études, mais ce n'est que dans les années 60, que la caractérisation de la matrice de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ connut son premier engouement (fig. I.A.1).

Au début du vingtième siècle, les premiers rares travaux étaient menés sur de la fluorine naturelle et il fallut attendre la découverte des procédés de synthèse du CaF_2 pour que les études s'intensifient. La technique de croissance maîtrisée, depuis la mise en place d'un procédé de synthèse décrit par D.C. Stockbarger en 1949 [Stockbarger1949], des études spectroscopiques minutieuses, mettant en jeu des quantités importantes de cristaux présentant des concentrations en ytterbium s'étendant de 0.01 à 30% en poids [Voron'Ko1969] ($4 \cdot 10^{-3}$ à 18%at.), purent ainsi être réalisées.

Aux mesures expérimentales portant parfois sur les sites dits isolés mettant en jeu ou non des impuretés (H , OH^- , O^{2-}), et parfois sur les agrégats, sont venus s'ajouter des calculs théoriques de champ cristallin [Baker1970].

Par conséquent, cette matrice dopée ytterbium a fait l'objet de nombreux travaux. Bien que l'ion ytterbium trivalent soit le plus simple des ions terres rares, puisqu'il ne présente que deux niveaux d'énergie, les résultats spectroscopiques reportés dans les années 60, semblent confus et divergent la plupart du temps.

Au cours des années 1980 et 2000, l'intérêt porté sur le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ s'atténua. Certaines études traitaient néanmoins de la répartition des ions terres rares à forte concentration, ce qui permis de mettre en évidence la présence d'un site majoritaire, apparaissant à forte concentration en ytterbium dans la fluorine [Catlow1984].

L'intérêt pour le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ a évidemment évolué en fonction des avancées de la recherche. Dans le courant des années 70, des études lasers furent réalisées sur le $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$. Néanmoins, à cause des processus de relaxations croisés, ces études ne purent conduire à l'obtention de l'effet laser autour de $1\mu\text{m}$ et d'autres matrices furent alors préférées. Les matériaux lasers dopés ytterbium commencèrent à susciter de l'intérêt grâce au développement dans les années 90 des premières diodes lasers InGaAs permettant le pompage optique autour de 915nm ou de 980nm [Wu1990] [Krupke2000]. Suite au premier résultat laser à température ambiante du YAG:Yb pompé par diode InGaAS par P. Lacovara et al., l'engouement porté sur les matériaux dopés Yb^{3+} augmenta rapidement [Lacovara1991]. L'ytterbium commença alors à concurrencer le néodyme et les anciennes matrices revinrent sur le devant de la scène, ce qui explique le regain d'intérêt dans les années 2000, porté sur l'étude du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ (fig. I.A.1).

De nombreux travaux ont par ailleurs été menés sur le CaF_2 dopé par d'autres ions terres rares (TR). Pratiquement toutes les TR aussi bien divalentes que trivalentes, incorporables dans la matrice de CaF_2 , ont ainsi été étudiées, parmi celles-ci, on peut citer l'holmium [Mujaji1999], le thulium [Strickland1997], l'euporium, l'erbium [Ranon1963], le praséodyme, le néodyme, le samarium, le gadolinium, le terbium, ainsi que le dysprosium [Hayes1974] [Weber1964] [Bierig1963] [Bierig1964].

A l'issue de toutes ces études, l'ytterbium dans le CaF_2 n'avait toujours pas été complètement caractérisé spectroscopiquement. Les résultats étaient parfois divergents et leur grand nombre ne facilitait en rien la compréhension de la répartition des ions au sein de la matrice. Afin de clarifier les résultats présents dans la littérature, nous avons par conséquent décidé de réaliser une étude spectroscopique détaillée des ions Yb^{3+} dans le CaF_2 , à la fois pour les faibles teneurs en dopants (ions isolés) et aussi pour les fortes concentrations (agrégats).

Au cours de ce chapitre, l'état de l'art des méthodes de caractérisation ainsi que des résultats antérieurs sur les ions Yb^{3+} vont être exposés. Après avoir observé les lacunes présentes dans la littérature, nous introduirons l'étude spectroscopique. Suivant la concentration en ions terres rares, différents types de sites sont attendus. Tout d'abord, nous mettrons en évidence les sites dits isolés apparaissant à faible concentration en ions terres rares. Par isolé, on sous-entend que l'ion Yb^{3+} considéré est éloigné des autres terres rares et par conséquent, il ressent très peu leurs influences. Dans un second temps, nous mènerons l'étude spectroscopique à plus forte concentration. Les résultats obtenus permettront alors de compléter les deux seules études spectroscopiques existantes.

B. Etat de l'art

L'étude du CaF_2 dopé par des ions TR est une histoire ancienne, comme nous l'avons vu précédemment, les premiers travaux scientifiques ont été menés au début du siècle dernier par W.J. Humphreys et M.G. Urbain [Humphreys1904] [Urbain1909].

Cependant, les importants moyens scientifiques, tant expérimentaux (EPR, spectroscopie...) que théoriques (calcul du champ cristallin, modèle statistique afin d'observer la stabilité des différents sites possibles...) mis en jeu n'ont jamais permis de caractériser totalement les ions ytterbium trivalents présents dans la matrice de CaF_2 .

Nous allons au cours de cette partie dédiée à l'état de l'art de la spectroscopie du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, débiter par un récapitulatif des moyens mis en jeu, puis nous introduirons les différents résultats présents dans la littérature.

B.1. Le CaF_2 dopé terres rares trivalentes

B.1.1. Techniques expérimentales de caractérisation

Au début du siècle dernier, la phosphorescence cathodique a été une des premières techniques utilisées, dans le but de caractériser les impuretés de terres rares présentes dans la fluorine [Urbain1909]. Cette technique consiste à bombarder les cristaux avec des électrons. Ces projectiles pénètrent dans la matière et mettent en vibration les atomes entraînant une émission lumineuse, observable à l'aide d'un spectrophotomètre.

Il est intéressant de noter que la détection des raies d'émission était réalisée dans le domaine spectral visible et par conséquent les raies associées à l'ytterbium, correspondaient en fait à de la fluorescence coopérative. Ce processus mettant en jeu au moins deux ions ytterbium proches qui lors de leur désexcitation radiative, peuplent un niveau métastable virtuel situé à environ 20000 cm^{-1} , n'a pourtant été mis en évidence pour la première fois qu'en 1970 par E. Nakazawa et al. [Nakazawa1970].

Dans le courant des années 60, les processus de croissance des cristaux étant connus, et les détecteurs infrarouges existant, les études spectroscopiques ont pu débiter. A l'aide de sources blanches, l'absorption ainsi que la fluorescence ont pu être observées en fonction des

différents taux de dopage en ions terres rares [Voron'Ko1969] [Kirton1967] [Low1960]. Cependant, ces travaux étaient menés à l'aide de lampes incandescentes qui ne permettent pas l'excitation sélective [Voron'Ko1969], ce qui rend difficile la dissociation des différentes espèces apportant leurs contributions sur les spectres optiques.

Par la suite, les techniques se sont sophistiquées, on peut citer entre autres, des mesures spectroscopiques sous l'effet du champ magnétique (effet Zeeman) [Low1960], des études RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) [Ranon1963] [Ranon1966] [McLaughlan1966] [Kirton1967] [McLaughlan1965] [Bierig1963] [Bierig1964], d'ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) [Baker1970] [Baker1969] [Baker1975] [Ranon1966], ainsi que des mesures d'EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) [Catlow1984]. Ces moyens de caractérisation nécessitent néanmoins, l'utilisation de modèles théoriques assez complexes afin de pouvoir interpréter les données expérimentales.

Une des dernières techniques expérimentales utilisées se trouve être la spectroscopie sélective à l'aide d'un laser $\text{Sa}:\text{Ti}$ [Falin2003]. Cette source laser découverte en 1982 [Moulton1986], est quasi monochromatique et largement accordable, ce qui permet de réaliser des mesures d'excitation et d'émission avec une bonne résolution spectrale. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir observer les transitions optiques associées à l'ion étudié, en s'affranchissant de l'emploi de techniques d'interprétation compliquées.

B.1.2. Outils théoriques

Des moyens théoriques ont été aussi utilisés afin de mettre en évidence les sites présents à fortes et faibles concentrations en ions terres rares.

A partir de l'analyse par diffraction X, des modèles *ab initio* ont été réalisés pour comprendre la répartition des ions à forte concentration et pouvoir déterminer théoriquement les édifices d'ions terres rares stables [Ness1988] [Bevan1988]. Des calculs de champ cristallin partant de spectres de RPE [Weber1964], ainsi que des calculs de charges ponctuelles prenant en compte les perturbations apportées par les ions terres rares se substituant dans la matrice [Choh1977] [Baker1975] ont aussi été effectués.

Tous les moyens d'études exposés ne constituent qu'une liste non exhaustive. Nous avons seulement fait un récapitulatif des techniques de caractérisation les plus fréquemment utilisées parmi l'abondante littérature sur le sujet.

B.2. L'ytterbium trivalent dans le CaF_2

Avant de discuter de l'état de l'art des études antérieures menées sur le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, nous allons introduire les propriétés des ions ytterbium trivalents.

B.2.1. Structure électronique de l'ion Yb^{3+}

❖ Hamiltonien de l'ion Yb^{3+} libre

L'ion ytterbium trivalent de numéro atomique 70, fait partie de la famille des terres rares, appelée aussi lanthanide. 67 électrons sont répartis sur les couches électroniques de la façon suivante :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{13}$$

La position des niveaux d'énergie E des ions ytterbium trivalents est régie par l'équation de Schrödinger $H \psi = E \psi$. Ψ est associée à la fonction d'onde de l'ion alors que E est l'énergie du niveau considéré.

Pour un ion libre de charge nucléaire Ze possédant N électrons périphériques, l'hamiltonien s'écrit de la façon suivante :

$$H_{\text{ion libre}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \quad \text{Equation I.B.1}$$

où $-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$ fait intervenir l'énergie cinétique des électrons de la couches 4f,

$-\frac{Ze^2}{r_i}$ est l'opérateur d'attraction Coulombienne entre le $i^{\text{ème}}$ électron et le noyau.

$\frac{e^2}{r_{ij}}$ est l'opérateur de répulsion Coulombienne entre les $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ électrons.

et $\xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i$ exprime l'interaction spin-orbite.

Sous l'effet des interactions électrostatiques, la dégénérescence de la configuration $4f^N$ est partiellement levée. L'ion ytterbium trivalent se trouve alors dans le terme 2F . Le couplage spin orbite va alors éclater le terme spectroscopique 2F en deux sous multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ de dégénérescence respective 8 et 6. Ces niveaux électroniques espacés de 10000cm^{-1} sont responsables des propriétés optiques des ions ytterbium trivalents.

❖ *Effet de la matrice hôte sur l'ion Yb^{3+}*

Lorsque l'ion Yb^{3+} est inséré dans une matrice hôte, il ressent l'influence des ions avoisinants. Les ions de la matrice exercent ainsi sur les électrons de la couche 4f de l'ytterbium des forces électrostatiques : c'est le champ cristallin. Ils vont ainsi pouvoir contribuer à la levée de dégénérescence partielle ou totale des multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ conduisant au maximum, à respectivement 4 et 3 sous-niveaux électroniques.

La couche 4f partiellement remplie d'électrons est cependant écrantée par les couches $5s^2$ et $5p^2$. Le champ cristallin ne jouera donc que le rôle d'une faible perturbation sur la terre rare qui va ainsi garder des propriétés proches de celles de l'ion libre.

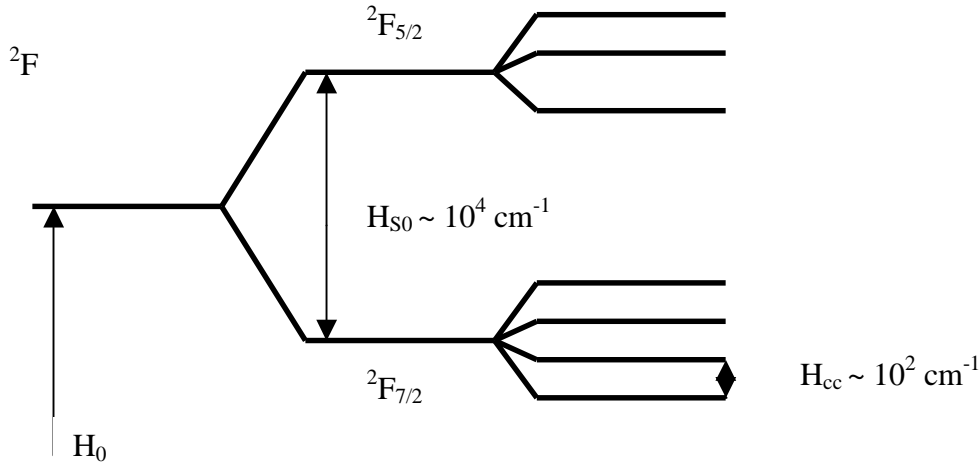


Figure I.B.1 : Eclatement de la configuration $4f^{13}$ de l'ion Yb^{3+} sous l'effet des différents termes du hamiltonien. H_0 : répulsion coulombienne ; H_{SO} : couplage spin-orbite ; H_{CC} : champ cristallin [Bensalah2004].

La figure I.B.1, récapitule les différentes interactions que nous venons d'évoquer. Du fait de l'écrantage de la couche 4f, l'effet du champ cristallin sur l'éclatement des multiplets

en sous-niveaux électroniques est faible. Il est de l'ordre de la centaine de cm^{-1} alors que celui occasionné par le couplage spin orbite est voisin de $10\,000\text{ cm}^{-1}$.

B.2.2. Répartition des ions Yb^{3+} au sein de la matrice de CaF_2

La maille de CaF_2 est schématisée sur la figure I.B.2. Ce cristal possède une structure cubique à faces centrées. Un cube sur deux est occupé en son centre par un ion Ca^{2+} tandis que les ions fluors (F^-) occupent tous les sites tétraédriques.

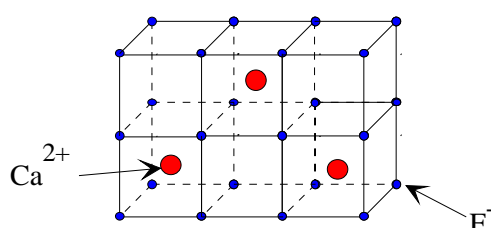


Figure I.B.2 : Schéma de la maille de CaF_2

Quelques caractéristiques physiques de la matrice de CaF_2 sont reportées à titre indicatif dans le tableau I.B.1.

Structure	Cubique
Paramètre de maille (\AA)	5.462
Volume de maille (\AA^3)	162.9
Masse molaire (g)	78.08
Densité (g.cm^{-3})	3.181
Dureté (Mohs)	4
Indice de réfraction ($1\mu\text{m}$)	1.42
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	9.7
Coeff. de dilatation thermique ($10^{-6}.\text{K}^{-1}$)	26 ou 16.2-19.4
dn/dT ($10^{-6}.\text{K}^{-1}$)	-10.6
Energie de phonons (cm^{-1})	496
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1360-1480

Tableau I.B.1 :Caractéristiques physiques de la matrice de CaF_2 [Renard2005]

Lors de la synthèse des cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, les ions terres rares trivalents (TR^{3+}) se substituent à certains ions calcium divalents. Une compensation de charge à courte distance va alors pouvoir s'effectuer.

Pour des faibles taux de dopage ($<0.1\%$ mol.) [Catlow1984], les ions terres trivalents (TR^{3+}) occupent des sites dits « isolés », c'est à dire qu'il n'y a pas d'autres TR^{3+} en premier ou deuxième plus proche voisin. A basse concentration en TR^{3+} , trois types d'arrangements sont alors attendus. Ils conduisent à des sites de symétrie trigonale, tétragonale et cubique [Hayes1974] (fig. I.B.3).

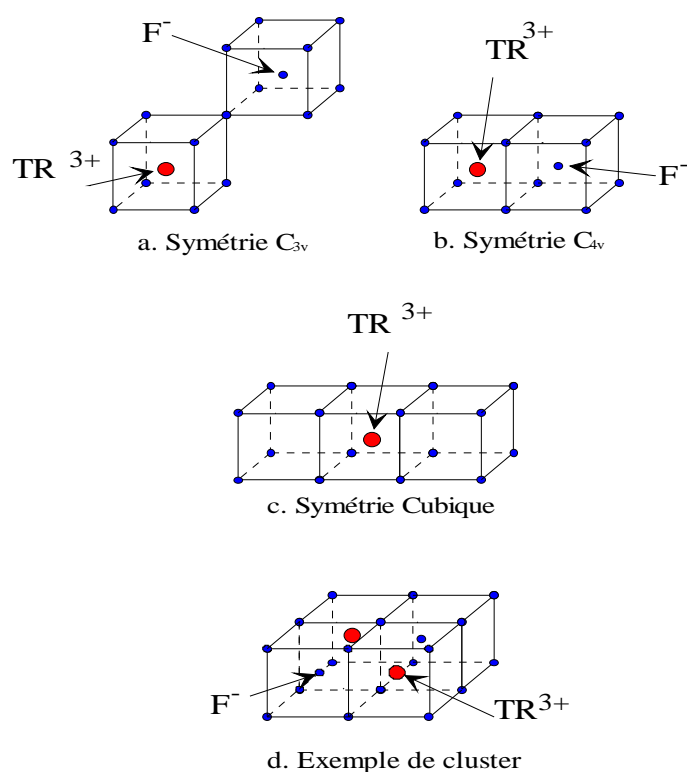


Figure I.B.3 : Les sites possibles

Pour les deux premiers types de sites, de symétrie trigonale (C_{3v}) et tétragonale (C_{4v}), la compensation de charge est assurée par un ion fluor en position interstitielle respectivement dans le prolongement de la diagonale et au centre du cube plus proche voisin. Le troisième type de site admet une compensation de charge à plus grande distance (fig. I.B.3.c) ; l'ion Yb^{3+} se trouve alors en symétrie cubique (O_h).

Lorsque la concentration en terres rares augmente ($>1\%$ at.), les ions se répartissent sous la forme d'agrégats. Pour illustrer cela, un type d'agrégat possible composé de deux ions TR^{3+} est reporté sur la figure I.B.3.d. La composition de ces complexes diffère suivant la taille de la terre rare considérée et peut être très variable allant de 2 à 6 ions terres rares, si on se réfère à l'étude de C. R. A. Catlow et al. [Catlow1984].

A présent, nous allons introduire les résultats rapportés dans la littérature sur les différents sites mettant en jeu des ions ytterbium trivalents dans la matrice de CaF_2 (Annexe I).

B.2.3. Sites de symétrie cubique

Les sites de symétrie cubique mettent en jeu un ion Yb^{3+} placé au centre d'un cube formé d'ions F^- . La compensation de charges s'effectue à longue distance, l'ion Yb^{3+} ($R_{\text{at}} = 0.194 \text{ nm}$) a la même taille que celle de l'ion Ca^{2+} ($R_{\text{at}} = 0.197 \text{ nm}$) qu'il remplace, il n'y a donc pas de dissymétrie dans l'environnement ionique et ainsi le champ cristallin garde la symétrie cubique (O_h). Celle-ci étant élevée, elle n'induit qu'une levée partielle de la dégénérescence des multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$, par conséquent, seulement deux et trois sous-niveaux sont attendus pour respectivement le multiplet excité et le multiplet fondamental [Low1960] [Baker1970].

W. Low estima en 1960, à partir de mesures spectroscopiques par effet Zeeman, la position du premier sous-niveau excité à environ 10300 cm^{-1} [Low1960]. En 1962, partant de spectres d'absorption, W. Low mit en évidence une raie intense à 962.4 nm (10391 cm^{-1}) [Low1962] qui fut validée en 1967 à l'aide de mesures RPE, par J. Kirton et al. [Kirton1967] [Kirton1969].

Parallèlement, en 1964, M.J. Weber et al. calculèrent l'éclatement attendu des niveaux Stark sous l'effet du champ cristallin. Les spectres d'EPR associés aux calculs du champ cristallin leur permirent de prédire des éclatements de 800 et 630 cm^{-1} pour respectivement les multiplets $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ [Weber1964].

En 1969, J.M. Baker et al. [Baker1969] ainsi que Yu.K. Voron'Ko et al. [Voron'Ko1969] ont reporté toutes les transitions associées aux sites de symétrie O_h . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure I.B.4.

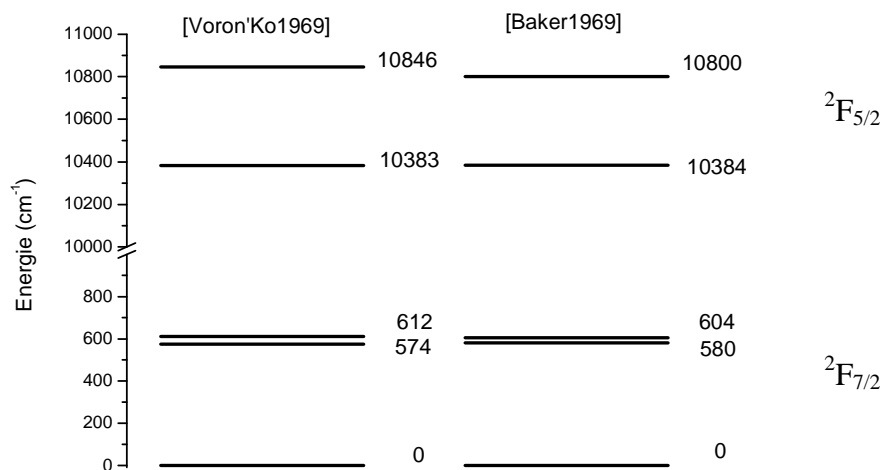


Figure I.B.4 : Niveaux d'énergie rapportés dans la littérature concernant les sites de symétrie O_h [Voron'Ko1979] [Baker1969]

Bien que ces deux études aient été menées à l'aide de deux méthodes, l'une utilisant des calculs ENDOR (Electron-Nuclear Double Resonance) [Baker1969] et l'autre des mesures spectroscopiques [Voron'Ko1979], on observe des résultats convergents. Les sites de symétrie cubique semblent par conséquent, être clairement identifiés.

B.2.4. Sites de symétrie C_{4v} et C_{3v}

A notre connaissance, U. Ranon et al. furent les premiers à mettre en évidence les sites de symétrie tétragonale (C_{4v}) dans la matrice de CaF_2 , ainsi que les sites de symétrie trigonale (C_{3v}) dans les matrices de SrF_2 et BaF_2 dopées TR [Ranon1964].

❖ Sites de symétrie tétragonale

Afin de caractériser les sites de symétrie C_{4v} , des mesures ENDOR, permettant de déterminer les paramètres du champ cristallin et par conséquent la position des sous-niveaux Stark, sont référencées dans la littérature [Baker1970] [Hayes1974] (fig. I.B.5).

Ainsi comme le montre la figure suivante, la levée de dégénérescence pour ce site est totale, elle conduit à 3 et 4 sous-niveaux électroniques pour respectivement les multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ [Baker1970].

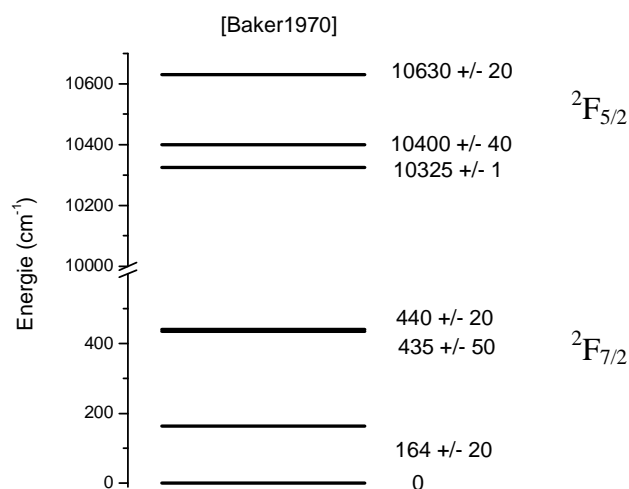


Figure I.B.5 : Niveaux d'énergie des multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ des ions Yb^{3+} en symétrie C_{4v}

Il est intéressant de noter, qu'à notre connaissance, seulement deux articles rapportent l'observation expérimentale de raies associées à ce type de site [Kirton1967] [Voron'Ko1969]. De plus, ces deux études n'ont permis de mettre en évidence qu'une seule raie d'absorption localisée à 968.5nm soit 10325cm⁻¹.

❖ Sites de symétrie trigonale

U. Ranon et al. furent les premiers à mettre en évidence à l'aide de mesures ESR (Electron Spin Resonance), les sites de symétrie C_{3v} avec un ion fluor en position interstitielle dans la direction [111] d'un ion Yb^{3+} [Ranon1964] (fig. I.B.3.a). Les ions Yb^{3+} dans cette configuration ont pu être caractérisés spectroscopiquement dans les matrices de BaF_2 et de SrF_2 , mais malheureusement pas dans la matrice de CaF_2 .

Parallèlement, d'autres études traitent des ions Yb^{3+} répartis sous la forme de sites de symétrie trigonale dans la matrice de CaF_2 . Ces structures mettent en jeu des impuretés et non pas simplement un ion fluor combiné à un ion ytterbium trivalent dans la direction [111]. Des travaux antérieurs relatent au moins trois sites de symétrie C_{3v} nommés T_1 , T_2 et T_3 mettant

en jeu des ions oxygènes et hydrogènes (fig. I.B.6) [Kirton1967]. Les configurations ioniques déterminées par J.M. Baker et al. [Baker1975] à l'aide de calcul de charges ponctuelles ont conduit aux édifices présentés sur la figure I.B.6.

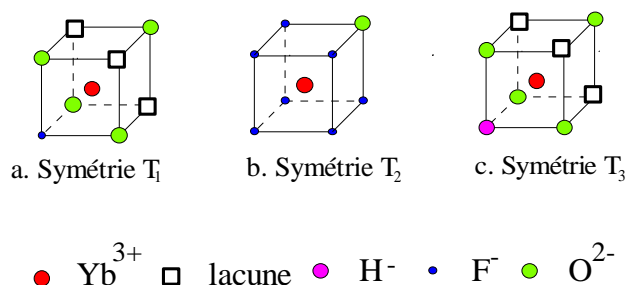


Figure I.B.6 : Sites de symétrie C_{3v} , mettant en jeu une impureté [Baker1975]

Au cours de la croissance des cristaux, les impuretés d'oxygène peuvent venir se substituer aux ions fluors et créer des sites de symétrie C_{3v} [Falin2003]. Les résultats présents dans la littérature relatent aussi l'existence de sites de symétrie trigonal impliquant un groupement OH^- qui interviendrait suite à des traitements thermiques [Ranon1964].

Bien que les sites de symétrie trigonale composés d'impuretés aient été le sujet d'un grand nombre d'études, les résultats semblent confus. Les sites dits T_2 sont par exemple, parfois associés à des sites mettant en jeu des groupements OH^- [McLaughlan1965] et parfois des groupements O^{2-} [Falin2003]. A notre connaissance, aucun résultat spectroscopique n'est présent dans la littérature en ce qui concerne les sites de symétrie trigonale pour lesquels un ion fluor assure la compensation de charge.

B.2.5. Site(s) présent(s) à plus forte concentration

A plus forte concentration, peu d'études spectroscopiques ont été présentées. Deux articles soumettent une interprétation de la position des sous-niveaux Stark associés à l'espèce qui apparaît à forte concentration [Voron'Ko1969] [Ito2004], malgré tout, leurs résultats ne convergent pas (fig. I.B.7). Des mesures RPE [Leniec2005], ainsi que des calculs de stabilité d'agrégats associés à des mesures d'EXAFS [Catlow1984] ont par ailleurs été mis en oeuvre pour caractériser la ou les espèces apparaissant à forte concentration.

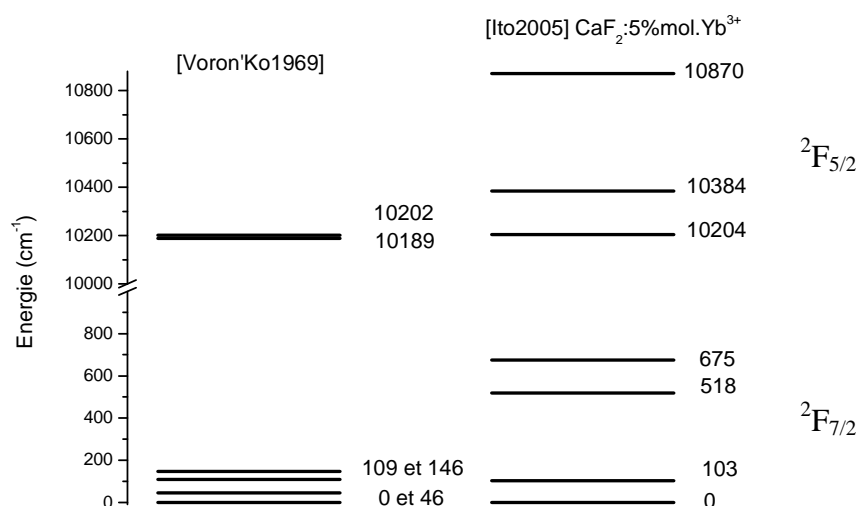


Figure I.B.7 : Eclatement des sous-niveaux Stark de l'espèce apparaissant à forte concentration

Yu. K. Voron'Ko et al. ont constaté que lorsque la concentration en TR^{3+} augmente, une espèce majoritaire apparaît, tandis que les sites de symétrie trigonale et tétragonale disparaissent et que les sites de symétrie cubique subsistent [Voron'Ko1969].

C.R.A. Catlow et al.[Catlow1984] ont de par leurs travaux mis en évidence le fait qu'à forte concentration, il n'y a dans le cas des ions TR de petites tailles qu'un seul type de sites, mettant en jeu 6 ions TR.

G. Leniec et al. [Leniec2005] et Ito et al. [Ito2004] qui ont respectivement utilisé des mesures RPE et des mesures de spectroscopie sélective, ont pu mettre en évidence un décalage des raies associées aux agrégats lorsque la concentration en terre rare augmente. Il y aurait, alors, non pas un seul, mais plusieurs types d'agrégats.

B.3. Bilan sur l'état de l'art des études spectroscopiques du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$

Comme on l'a vu précédemment, à basse concentration, les ions Yb^{3+} se répartissent sous la forme de sites isolés ; 3 types d'arrangement sont alors attendus, donnant à l'ion TR^{3+} une symétrie O_h , C_{4v} et C_{3v} .

Lorsque la concentration en ions terres rares augmente, les ions Yb^{3+} se répartissent sous la forme d'agrégats.

En conclusion, les deux études l'une théorique et l'autre expérimentale, réalisées respectivement par J.M. Baker et al. et Yu. K. Voron'Ko [Baker1969] [Voron'Ko1969] ont permis de mettre en évidence toutes les transitions associées aux sites de symétrie cubique (fig. I.B.4). Les résultats convergent et il semble donc que ces sites sont clairement identifiés.

Concernant les sites de symétrie C_{4v} , toutes les positions des niveaux d'énergie ont pu être estimées à l'aide de mesures ENDOR [Baker1970], cependant, une seule raie d'absorption située à 10325cm^{-1} a été observée spectroscopiquement [Kirton1967].

A basse concentration en ions terres rares, un troisième type de site de symétrie C_{3v} , est attendu. Bien que les résultats de la littérature présentent différents types de sites de symétrie trigonale, à notre connaissance, aucune étude n'a permis de mettre en évidence la signature spectroscopique des sites de symétrie C_{3v} pour lesquels un ion fluor est dans le prolongement de la diagonale d'un ion Yb^{3+} .

A plus forte concentration, seulement deux études spectroscopiques ont permis de caractériser la ou les espèces majoritaires [Voron'Ko1969] [Ito2004]. Selon les études théoriques, lorsque la concentration atomique en ions TR^{3+} excède 1% at., les ions terres rares se répartissent sous la forme d'agrégats, dont la structure diffère suivant la terre rare considérée. D'après C.R.A Catlow et al., les ions Yb^{3+} se répartissent dans la matrice de CaF_2 sous la forme d'un seul type d'agrégats composés de 6 ions [Catlow1984]. Yu. K. Voron'Ko et al. ont à l'aide de mesures spectroscopiques pu observer l'apparition d'une nouvelle espèce lorsque le taux de dopage en TR^{3+} augmente [Voron'Ko1969]. Les auteurs de cette étude rapportent cependant le fait que les sites de symétrie cubique sont toujours présents quelle que soit la concentration en terre rare. Il y aurait donc deux types de sites pour des fortes concentrations en Yb^{3+} , un type d'agrégat constitué de 6 ions Yb^{3+} ainsi que des ions isolés sous la forme de site de symétrie O_h . Les auteurs de la seconde étude spectroscopique ont quant à eux constaté que lorsque la concentration en terres rares augmente, les raies associées aux agrégats se décalent en longueur d'onde [Ito2004]. Il y aurait par conséquent différents types d'agrégats en fonction de la concentration en ions dopants.

C. Spectroscopie sélective de cristaux de CaF_2 faiblement dopés Yb^{3+}

Au regard des résultats présents dans la littérature sur la compréhension de la répartition des ions ytterbium présents à faible concentration dans le CaF_2 , nous avons décidé d'entreprendre une étude de spectroscopie sélective. Cette étude a pour but de clarifier ainsi que de valider les résultats présents dans la littérature.

Pour cela, au cours de cette partie, les ions ytterbium trivalents répartis sous la forme de sites isolés vont être caractérisés à l'aide des techniques de spectroscopie sélective à basse température combinées à des calculs de champ cristallin (Annexe II).

C.1. Introduction

Nous venons de voir de part le bref historique précédent, que pour des basses concentrations en TR, c'est à dire, inférieures à 0.1%at., trois types de sites majoritaires devraient apparaître. Ainsi, sur des spectres de fluorescence et d'excitation effectués sur un cristal faiblement dopé en ions Yb^{3+} , peu de contributions sont attendues.

Nous avons entrepris des mesures de transmission à basse température (7K) sur un cristal dopé 0.05%at. en ions ytterbium trivalents. Malgré le peu de transitions qui étaient prévues, le spectre de transmission révèle un important nombre de raies dont seulement trois ont été caractérisées auparavant (fig. I.C.1).

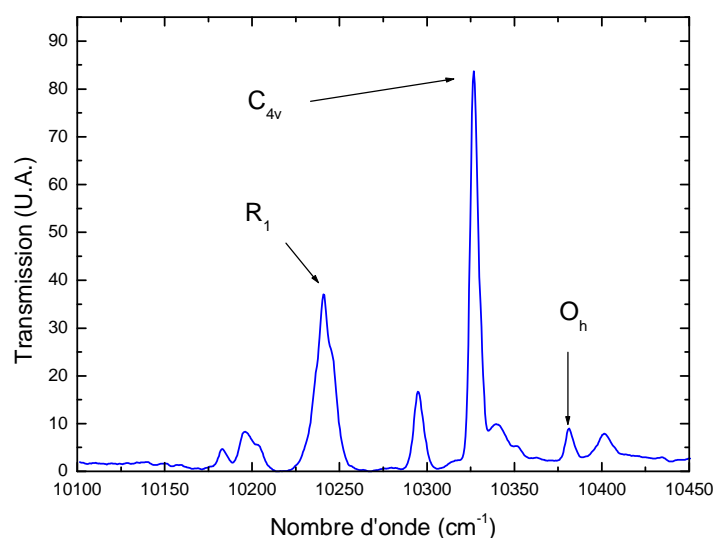


Figure I.C.1 : Spectre de transmission, $\text{CaF}_2:0.05\%\text{at. Yb}^{3+}$, $T = 7\text{K}$

Par analogie avec les résultats présents dans la littérature [Kirton1967], deux raies situées à 10327cm^{-1} et 10381cm^{-1} peuvent être associées respectivement aux sites de symétrie tétragonale et cubique. Une troisième raie labellisée R_1 a pu être observée par J. Kirton et al. [Kirton1967], elle n'a cependant pas pu être attribuée à un type de site.

Avant de débiter notre étude, la méthode de synthèse des cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ainsi que le dispositif expérimental vont être présentés.

C.2. Méthode de synthèse des cristaux de CaF_2 par Bridgman - Stockbarger

Le CaF_2 est un matériau à fusion congruente admettant une température de fusion comprise entre 1360 et 1480°C (tab. I.B.1). Sa grande transparence du lointain UV à l'infrarouge est particulièrement intéressante pour le marché des éléments optiques ainsi que pour la photolithographie. Sa technique de croissance mise au point dès 1949 [Stockbarger1949], a été brevetée en 2003 par l'industriel Corning (No. : US 2003/0019422 A1) et permet actuellement d'obtenir des cristaux de bonnes qualités optiques avec des diamètres pouvant atteindre jusqu'à 30cm (<http://www.corning.com>).

Au sein du laboratoire les cristaux sont fabriqués à partir de la méthode de Bridgman – Stockbarger. Ils sont de tailles plus modestes de l'ordre de 1.5cm de diamètre sur quelques centimètres de longueur, ce qui nous permet de les synthétiser rapidement (quelques jours).

Cette technique consiste à introduire des poudres de fluorures alcalino-terreux (CaF_2) et de fluorure de terre rare (YbF_3), dans un creuset qui est placé dans la zone chaude du four. La température du four est supérieure à la température de fusion de la fluorine ce qui permet de faire passer les poudres à l'état liquide. Le bain fondu est alors déplacé lentement dans un gradient de température et passe ainsi de l'état liquide à l'état solide. Le bâti de synthèse des cristaux par la méthode Bridgman-Stockbarger est schématisé sur la figure I.C.2. Il est composé d'une enceinte étanche en inox refroidie par eau, ainsi que d'un système de chauffage par induction. Le système de tirage est constitué d'une partie de translation et de rotation.

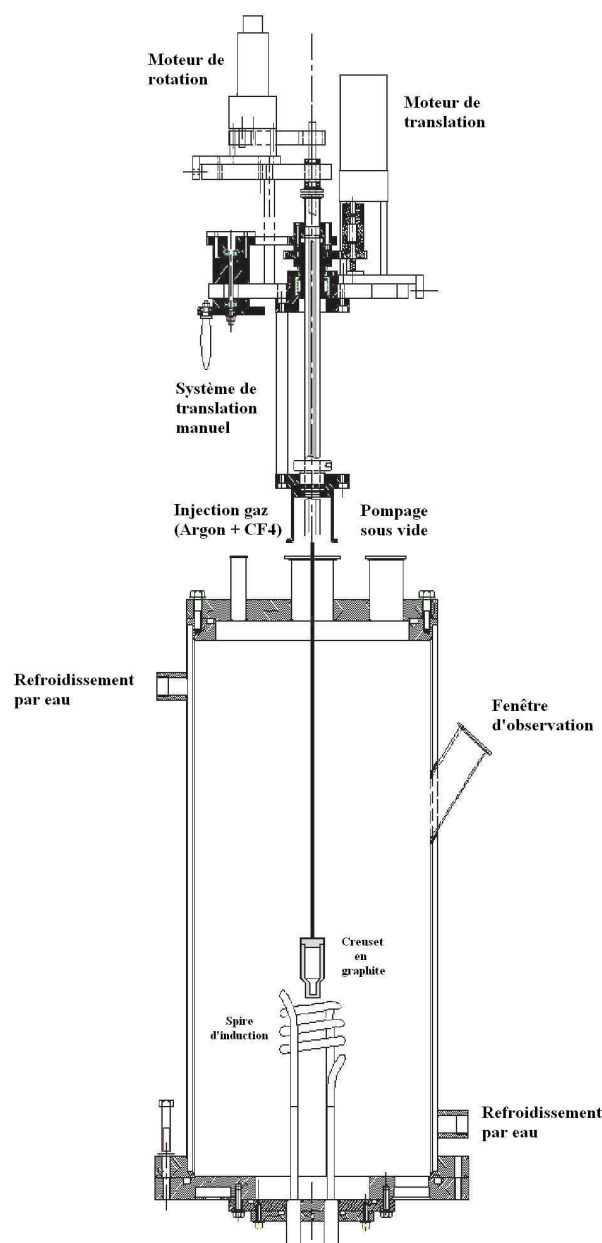


Figure I.C.2 : Four de tirage Bridgman-Stockbarger

Les poudres de fluorures sont introduites dans un creuset en graphite, usiné au sein du laboratoire. Le creuset est de forme conique assurant le démarrage d'un germe monocristallin. Il est situé au centre de l'enceinte mise sous vide (10^{-6} mbar). Afin d'éliminer les traces d'oxygène et d'eau, le mélange est chauffé jusqu'à 100°C , puis suite à cette phase dite de dégazage, l'enceinte est remplie d'un mélange d'argon (3/4) et de CF_4 (1/4). Le chauffage est réalisé à l'aide d'une spire à induction alimentée par un générateur CELES haute fréquence (100 kHz) apériodique (25kW). Suite à la fusion, le creuset est déplacé dans le gradient de

température à une vitesse de 5 à 10 mm/h. Afin d'éviter toutes fractures du cristal par choc thermique, le cristal est refroidi lentement pendant 24 heures avant d'être sorti de l'enceinte [Renard2005].

C.3. Dispositifs expérimentaux

L'identification des raies présentes sur les spectres d'excitation et d'émission, a été réalisée à basse température (7K). Ainsi d'après la loi de Boltzmann, seulement les premiers sous-niveaux des multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ sont peuplés, par conséquent pour chaque site au maximum 4 raies sont attendues en émission et 3 en excitation (fig. I.B.1).

Pour cela, les échantillons à caractériser sont fixés sur le doigt froid d'un cryogénérateur APD DE 202 muni d'un compresseur APD HC 2 et d'un contrôleur de température Lakeshore 330.

Les spectres de transmission ont été obtenus à l'aide d'une lampe Oriel équipée d'une ampoule halogène Philips 7023 12V/100W couplée à une alimentation Oriel 68830. Les spectres d'excitation et de fluorescence ont été effectués en pompant à l'aide d'un laser saphir titane (Sa :Ti) continu (Cohérent 890), pompé par un laser à Argon (Spectra Physics 2000). La sélection spectrale du signal de fluorescence des échantillons a été réalisée à l'aide d'un monochromateur Jobin-Yvon HSR2 équipé d'un réseau 600 traits/mm blazé à 1 μm pour l'observation de l'infrarouge moyen, et d'un réseau 1200 traits/mm blazé à 500nm pour l'observation du visible. En sortie du monochromateur, deux types de photomultiplicateurs Hamamatsu ont été utilisés alternativement pour l'observation de l'infrarouge moyen (RS5108) et du visible (RS3896). Le photomultiplicateur est relié à une détection synchrone (DS, Stanford Research Systems SR 830) connectée à un ordinateur. Pour s'affranchir du bruit extérieur, le signal de fluorescence est haché mécaniquement à une fréquence servant de référence pour la détection synchrone. L'interface graphique permettant le pilotage du monochromateur, ainsi que d'un moteur pas à pas relié au Saphir :Ti, pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation, a été réalisé à l'aide d'un programme Labview.

Chaque raie de fluorescence est caractérisée par une durée de vie radiative qui correspond au temps nécessaire pour que le niveau porté dans l'état excité se dépeuple. Chacun des sites a une durée de vie qui lui est propre par conséquent la détermination de ces valeurs permet de discriminer les espèces entre elles. La mesure de ces déclins de fluorescence, a été effectuée en portant les ions dans l'état excité grâce à un laser Saphir :Ti

modulé à l'aide d'un modulateur acousto-optique (Isomet 1205 C) relié à un générateur à impulsions (20 MHz pulse generator HM 8035). On porte ainsi les ions dans l'état excité et on enregistre à l'aide d'un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 3032), le déclin de fluorescence.

C.4. Spectroscopie du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ à faible concentration et à basse température

L'étude spectroscopique des ions isolés a été menée à l'aide de cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ fabriqués au sein du laboratoire par la méthode de croissance décrite précédemment. Une large gamme de concentrations a été utilisée s'étendant de 0.03 à 25%at. en ytterbium trivalents.

Pour chaque espèce, c'est à dire pour les sites de symétrie cubique, tétragonale et trigonale, les résultats expérimentaux vont être présentés puis argumentés à l'aide des calculs du champ cristallin et de mesures complémentaires.

C.4.1. Sites de symétrie cubique O_h

❖ Résultats expérimentaux

Précédemment, le spectre de transmission réalisé sur un cristal de CaF_2 dopé 0.05% at. en Yb^{3+} a révélé une raie à 10381cm^{-1} qui a pu, par analogie avec les résultats présents dans la littérature, être associée aux sites de symétrie O_h (fig. I.C.1) [Kirton1967].

Ainsi, la connaissance d'une des deux raies d'absorption des sites de symétrie O_h nous a permis d'entreprendre des mesures de fluorescence. Pour cela, les ions Yb^{3+} en symétrie cubique sont portés dans l'état excité suite à un pompage optique à 10381cm^{-1} et ainsi, on observe les différentes raies d'émission.

Un grand nombre de raies est apparu sur les spectres de fluorescence ; il a par conséquent été nécessaire de les discriminer. Pour cela, nous avons alors observé pour chacune des raies d'émission, son chemin d'excitation, ainsi, celles qui présentent des spectres d'excitation identiques, admettent alors une forte probabilité d'être associées à un même centre optique. De cette manière, les raies cF_1 , cF_2 et cF_3 présentes sur le spectre I.C.3.a ont alors pu être corrélées.

Parallèlement, des mesures de durées de vie ont été entreprises et nous ont permis de relever une même durée de vie de 10.5ms pour chacune des raies de fluorescence. Le même chemin d'excitation associé à une même durée de vie, nous a alors permis de confirmer, que ces 3 raies sont caractéristiques d'un même centre qui se trouve être de symétrie cubique.

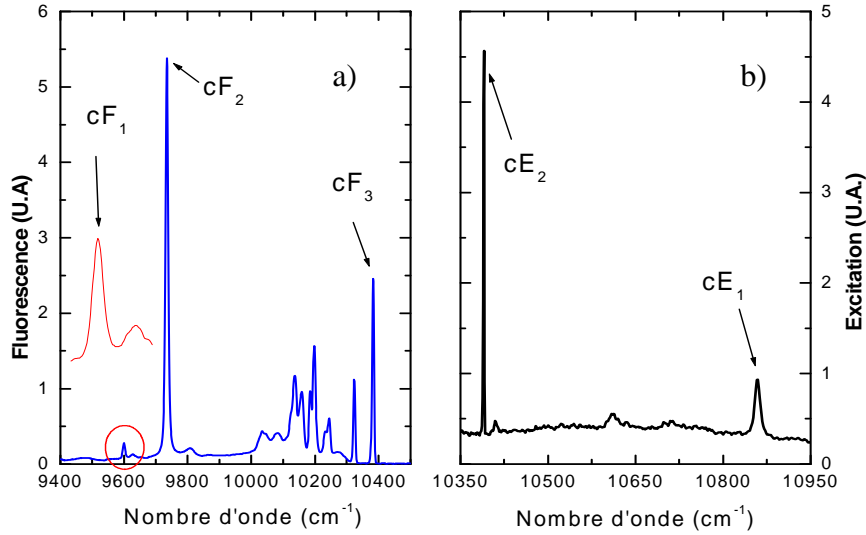


Figure I.C.3 : Spectres d'émission a) et d'excitation b) des sites O_h
($T=7\text{K}$, $\text{CaF}_2 : 0.05\% \text{at. Yb}^{3+}$)

	cE ₁	cE ₂	cF ₁	cF ₂	cF ₃
Energie (cm ⁻¹)	10860	10384	9600	9735	10384
λ (nm)	920.81	963.02	1041.66	1027.22	963.02

Tableau I.C.1 : Position en énergie et en longueur d'onde des raies observées expérimentalement

Les 3 raies de fluorescence ont conduit à des spectres d'excitation identiques, sur lesquels deux raies apparaissent (dont cE₁ qui est associée aux sites de symétrie O_h) (fig. I.C.3.b).

Les mesures de fluorescence ont permis de constater qu'en pompant sur la transition cE₂, le chemin de désexcitation est identique à celui obtenu suite à l'excitation de la transition cE₁. Par conséquent, la raie cE₂ a pu être attribuée à une des transitions d'absorption des sites de symétrie O_h .

❖ Discussion

A l'aide de ces mesures et en relation avec la littérature [Kirton1967] [Kirton1969], nous avons donc associé les raies cF_i ($i=1, 2, 3$) et cE_j ($j=1, 2$) aux sites de symétrie cubique.

L'ion Yb^{3+} en site de symétrie cubique a une durée de vie longue qui est caractéristique de la composante impaire du champ cristallin faible. Il admet de plus, une levée de dégénérescence partielle des multiplets $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$, due à la basse symétrie de l'ion terre rare.

La raie à 10384cm^{-1} apparaît à la fois sur les spectres d'excitation (cE_2) et sur les spectres de fluorescence (cF_3), elle correspond à la transition du premier sous-niveau Stark du multiplet fondamental $^2F_{7/2}$ vers le premier sous-niveau du multiplet excité $^2F_{5/2}$. Cette transition est communément appelée zéro-line (ZL).

A partir de la position des raies d'émission et d'excitation, le diagramme des niveaux d'énergie des sites de symétrie cubique a pu être déduit. Les résultats obtenus ainsi que ceux présentés dans la littérature ont été reportés sur la figure I.C.4.

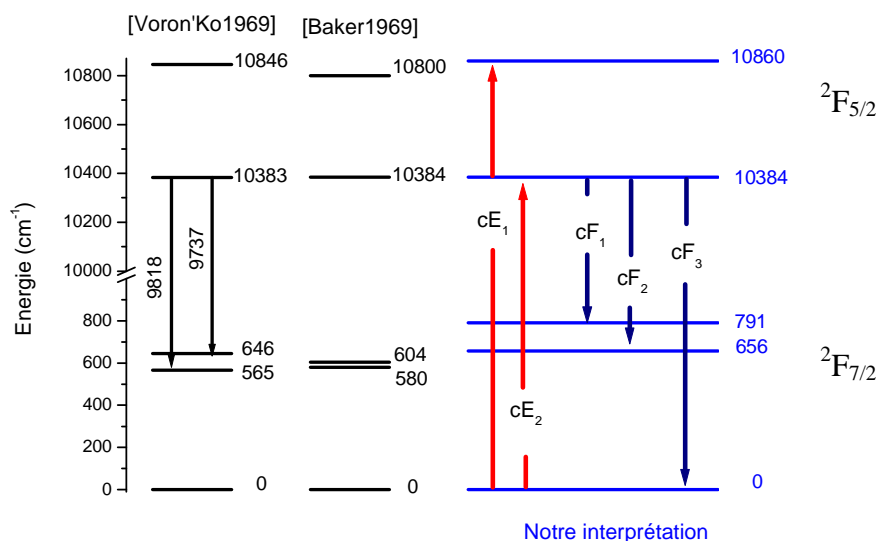


Figure I.C.4 : Niveaux d'énergie des ions ytterbium en symétrie cubique

On constate que la position des sous niveaux d'énergie du multiplet $^2F_{5/2}$ provenant de nos mesures coïncide avec celles présentes dans la littérature. Le diagramme des niveaux d'énergie confirme de plus d'autres études antérieures, comme celle de M.J. Weber et al. et celles de J. Kirton et al. respectivement en 1964, 1967 et 1969.

M.J. Weber et al. [Weber1964] ont relaté la position de deux raies d'absorption. La première située à 10870cm^{-1} est en accord avec nos résultats, alors que la seconde raie localisée à 10240cm^{-1} , ne l'est pas. Au cours de notre étude, cette seconde transition n'a pas pu être associée aux sites de symétrie O_h , cependant, par analogie avec les résultats qui vont être exposés tout au long de cette partie, il se peut que cette raie soit en fait attribuable aux sites de symétrie C_{3v} (C.4.3).

Les diagrammes des niveaux d'énergie de la figure I.C.4 présentent un bon accord quant à la position des sous-niveaux d'énergie du multiplet excité, par contre, les résultats sur la position des sous-niveaux électroniques du multiplet fondamental $^2\text{F}_{7/2}$ divergent quelque peu.

En plus de la ZL, Yu. K. Voron'Ko et al. [Voron'Ko1969] ont observé deux raies en émission à 9818 et 9737cm^{-1} (fig. I.C.4). La première raie a été attribuée lors de nos mesures aux sites de symétrie C_{4v} (paragraphe C.4.2), tandis que la seconde a pu être corrélée aux sites de symétrie O_h (cF_2). Contrairement à Yu. K. Voron'Ko et al., nous avons de plus mesuré, pour chaque raie de fluorescence, une durée de vie identique de 10.5ms , ce qui confirme notre attribution.

❖ *Calcul des paramètres du champ cristallin*

Les calculs de champ cristallin nécessitent la connaissance d'un grand nombre de paramètres. L'ion ytterbium trivalent ne présentant que 7 sous-niveaux électroniques, il est par conséquent impossible de lui appliquer les méthodes habituelles, qui permettent de déterminer les composantes du champ cristallin [Haumesser2000] [Renard2005] (Annexe II). Si on connaît les intégrales radiales du thulium ou de l'erbium ou d'une quelconque terre rare pour une symétrie et une matrice donnée, et si on suppose que le fait de remplacer une terre rare par une autre dans la matrice considérée va très peu perturber l'environnement du site d'accueil, on peut tout de même déterminer les valeurs des paramètres du champ cristallin associés à l'ion ytterbium trivalent (Annexe II).

Dans le cas des sites de symétrie O_h , la levée de dégénérescence des multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ en sous niveaux Stark n'est pas totale. Dans cette configuration, l'effet du champ cristallin conduit à seulement 5 sous-niveaux électroniques, dont deux sont doublement dégénérés. La détermination des paramètres du champ cristallin de ces sites a été effectuée à

l'aide d'un simple ajustement entre la théorie et l'expérience. La position des centroïdes des multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ est fixée de façon arbitraire et on détermine le couple de paramètres du champ cristallin permettant de s'approcher au mieux de la réalité. Le calcul a été effectué en considérant les deux premiers sous niveaux électroniques des deux multiplets doublement dégénérés. Comme nous le verrons par la suite, cette considération a pu être validée par analogie avec les sites de symétrie C_{2v} .

L'ajustement a conduit alors aux valeurs de B_q^k (Annexe II) suivantes :

$$B_0^4 = -1704\text{cm}^{-1}, B_0^6 = 550\text{cm}^{-1}.$$

Ce couple de paramètres conduit à trois et deux sous niveaux électroniques pour les multiplets $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ situés respectivement à 0, 648.1, 683.1 cm^{-1} et 10403.1, 10863.7 cm^{-1} .

Nous allons à présent comparer la spectroscopie des sites de symétrie cubique et C_{2v} , qui impliquent une terre rare et un ion sodium.

❖ Analogie avec le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Na}^+$

Selon J. Kirton et al. [Kirton1967], lorsque les cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ sont co-dopés avec du sodium, le nombre de sites tétragonaux s'en trouve réduit. Le sodium privilégie la formation de sites de symétrie C_{2v} , formés d'un ion Na^+ et d'un ion Yb^{3+} (fig. I.C.5).

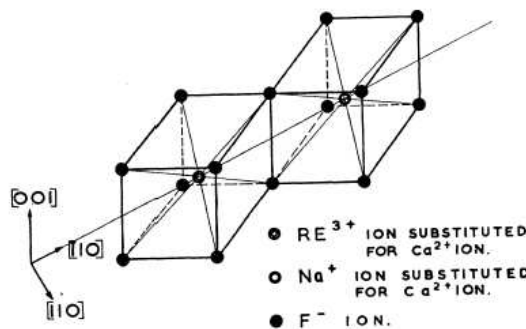


Figure I.C.5 : Modèle de paire $\text{Yb}^{3+}\text{-Na}^+$ (C_{2v}) proposé dans la littérature

[McLaughlan1967] [Kirton1967] [Xu2005]

Récemment des études spectroscopiques et lasers ont été poursuivies sur ces cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ co-dopés avec l'ion Na^+ [Su2005] [Xu2005] et les spectres d'excitation et d'émission qui y sont rapportés, contiennent des raies proches de celles associées aux sites de

symétrie cubique. Afin d'observer ces sites de symétrie C_{2v} , des cristaux co-dopés Na^+ , ont alors été fabriqués au sein du laboratoire et des mesures spectroscopiques ont été entreprises.

Les spectres d'excitation et de fluorescence caractéristiques des cristaux sont présentés sur la figure I.C.6. Ils ont été réalisés à basse température ($T=7\text{K}$) sur un cristal dopé 0.85%at. en Yb^{3+} et 5% en Na^+ . Le spectre d'excitation a été mesuré en observant la fluorescence de la raie χF_1 et le spectre de fluorescence en excitant la raie χE_1 . Les positions de ces raies sont reportées dans le tableau I.C.2.

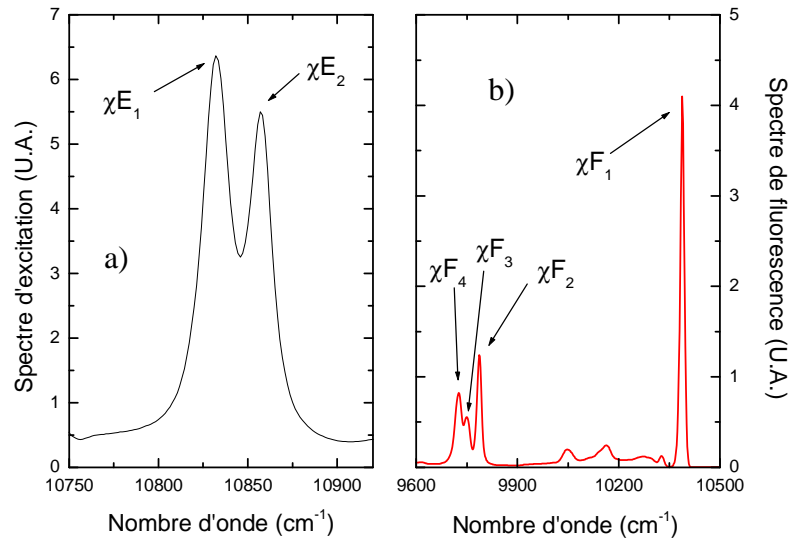


Figure I.C.6 : Spectres d'excitation a) et d'émission b) des sites C_{2v} ($\lambda_p=10860\text{cm}^{-1}$) ($\text{CaF}_2:0.85\%\text{Yb}^{3+}$, 5% Na^+ et $T=7\text{K}$)

	χE_2	χE_1	χF_1	χF_2	χF_3	χF_4
Energie (cm^{-1})	10857	10832	10389	9787	9749	9726
λ (nm)	921.07	923.2	962.5	1021.7	1025.7	1028.1

Tableau I.C.2 : Position en énergie et en longueur d'onde des raies observées

De la même façon que pour les sites de symétrie O_h , la détermination spectroscopique des différentes transitions associées aux sites de symétrie C_{2v} a pu être réalisée grâce à un nombre important de mesures de spectres de fluorescence et d'excitation.

On peut observer sur ces figures deux raies proches en excitation et quatre raies en émission. Les durées de vie des 4 raies d'émission ont été mesurées, et conduisent à une valeur commune de 9.22 ms.

Les raies présentent des positions relativement proches de celles des sites de symétrie cubique, il est par conséquent difficile de pouvoir affirmer qu'elles ne sont pas un mélange des contributions des sites C_{2v} et cubiques. Nous avons supposé qu'elles étaient toutes associées à un même centre optique, ce qui nous a alors permis de réaliser le diagramme en énergie présenté sur la figure I.C.7.

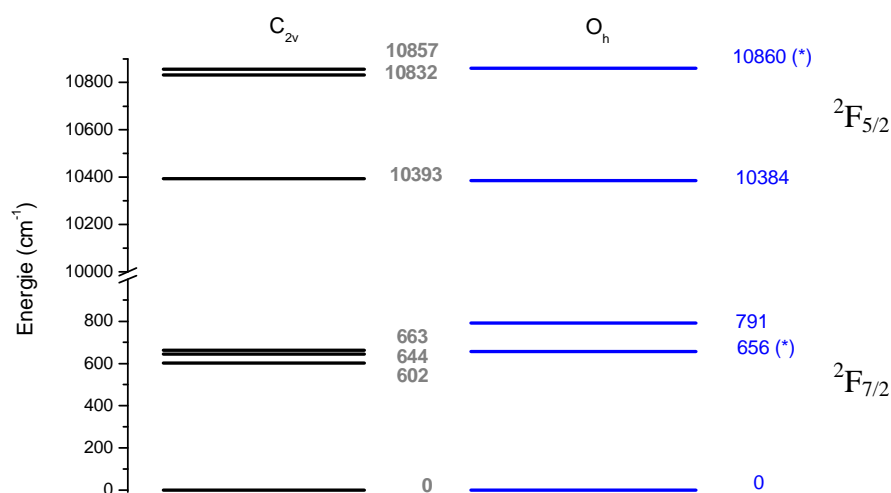


Figure I.C.7 : Niveaux d'énergie des ions ytterbium en C_{2v} et O_h
 ((*) sous niveaux Stark doublement dégénérés)

Sur la figure I.C.7, on constate que les deux sites de symétrie O_h et C_{2v} admettent un éclatement similaire des multiplets $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ en sous-niveaux Stark. Cependant, si l'on considère que toutes les contributions observées sur les spectres de la figure I.C.6 sont attribuables à un même centre optique, les sites de symétrie C_{2v} conduisent à une levée de dégénérescence totale.

Le champ électrostatique exercé par les ions sodium sur les électrons de l'ytterbium trivalent peut être considéré comme faible. Les différences observées sur les deux diagrammes des niveaux d'énergie peuvent alors s'expliquer par les perturbations sur les ions Yb^{3+} occasionnées par la présence de Na^+ .

Si l'on compare les spectres de fluorescence caractéristiques des sites O_h (fig. I.C.3) et C_{2v} (fig. I.C.4), on constate que l'ajout de sodium entraîne une diminution du nombre de contributions sur les spectres. En effet, le spectre de fluorescence des sites O_h (fig. I.C.3)

comporte une quantité importante de raies autour de 10200cm^{-1} , dont l'intensité diminue fortement lorsque l'on ajoute du sodium. Ces contributions autour de 10200cm^{-1} sont corrélées à plusieurs types de sites (C_{3v} voir paragraphe C.4.3) (Agrégat, partie D) dont le nombre décroît lors de l'introduction de sodium dans les cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$. Il semble que les ions Na^+ entraînent donc un réarrangement des ions sous la forme d'un site majoritaire de symétrie C_{2v} .

C.4.2. Sites de symétrie tétragonale C_{4v}

❖ Résultats expérimentaux

Les résultats présents dans la littérature nous ont permis d'associer la raie d'absorption située à 10327cm^{-1} aux sites de symétrie C_{4v} (fig. I.C.1). Des mesures de fluorescence ont alors pu être entreprises en fixant la longueur d'onde d'excitation à 10327cm^{-1} . Le spectre de fluorescence obtenu fait apparaître 4 raies d'émission nommées bF_1 , bF_2 , bF_3 et bF_4 (fig. I.C.8.a).

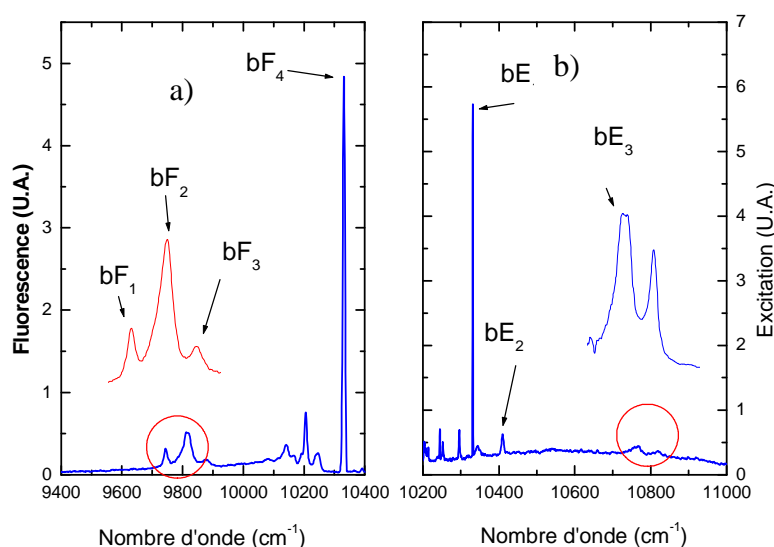


Figure I.C.8 : Spectres d'émission a) et d'excitation b) caractéristiques des sites C_{4v} ($T=7\text{K}$, $C=0.05\%\text{at. Yb}^{3+}$)

Bien que ces raies soient très proches spectralement, les mesures d'excitation sélective permettent de pouvoir les discriminer. Ainsi, nous avons distingué 3 raies d'excitation

nommées : bE_1 , bE_2 et bE_3 . Chacune d'entre elles a conduit à un même spectre de fluorescence caractérisé par 4 raies de fluorescence bF_1 , bF_2 , bF_3 et bF_4 . De plus, des mesures de déclin de fluorescence ont permis d'associer à ces 4 raies une même valeur de durée de vie de 8ms. Les transitions observées sont résumées dans le tableau I.C.3.

	bE_1	bE_2	bE_3	bF_1	bF_2	bF_3	bF_4
Energie (cm-1)	10332	10410	10766	9744	9812	9876	10332
λ (nm)	967.90	960.63	929.14	1026.15	1018.53	1012.5	967.90

Tableau I.C.3 : Position en énergie et en longueur d'onde des raies observées expérimentalement

❖ Discussion

Depuis l'étude de U. Ranon et al. [Ranon1964], les sites de symétrie C_{4v} ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux qui n'ont conduit qu'à très peu de résultats convergents quant à la position des niveaux d'énergie.

Seulement une raie d'absorption située autour de 10325cm^{-1} , que nous avons nommée bE_1 , a été reportée dans la littérature [Kirton1967]. Cette raie, à la fois intense et fine, apparaît en excitation (bE_1) et en émission (bF_4) et par conséquent correspond à la ZL des sites de symétrie tétragonale. Les autres raies d'excitation bE_2 et bE_3 et d'émission bF_1 , bF_2 , bF_3 sont moins intenses et plus larges.

Nous avons porté sur la figure I.C.9, le diagramme des niveaux d'énergie obtenu au cours de nos mesures ainsi que celui proposé par J.M. Baker et al.

On peut observer un bon accord quant à l'éclatement des deux multiplets puisque les calculs ENDOR réalisés par J.M. Baker et al. conduisent à des éclatements d'environ 440 et 295cm^{-1} , tandis que notre étude mène à des éclatements de 520 et 434cm^{-1} pour respectivement les multiplets $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$. Malgré cet accord, une différence est notable quant à la position du second sous niveau du multiplet fondamental.

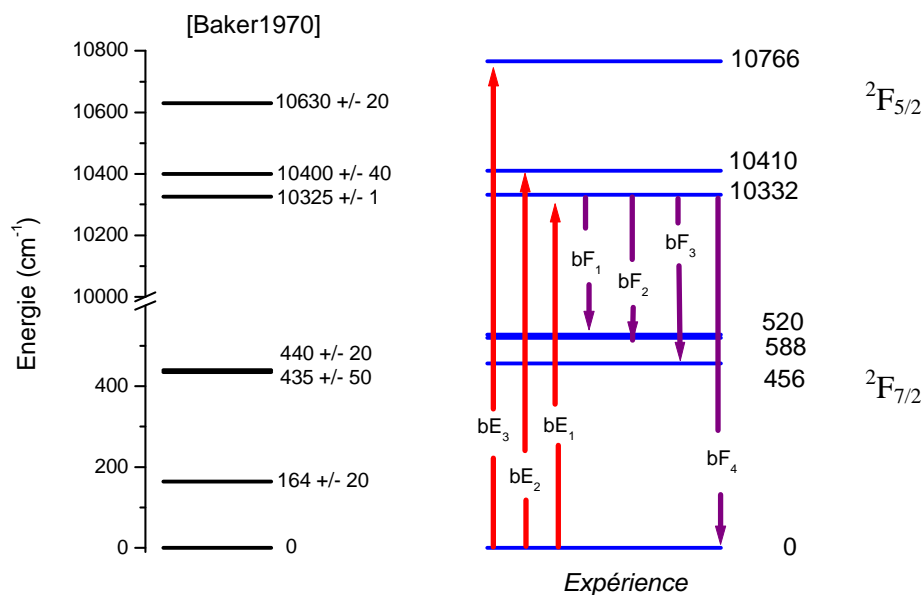


Figure I.C.9 : Diagramme des niveaux d'énergie des sites de symétrie C_{4v}

On remarque que la raie bF_2 se situe à une position proche de celle de la raie à 9818cm^{-1} observée par Yu. K. Voron'Ko et al. [Voron'Ko1969]. En effet, cette étude a révélé deux raies de fluorescence des sites de symétrie O_h , l'une située à 9737cm^{-1} et l'autre à 9818cm^{-1} (Cf. paragraphe C.4.1). Lors de l'étude des sites de symétrie cubique, nous avons pu confirmer l'existence de la première raie, alors que la seconde n'a pu être observée. Il est probable qu'elle corresponde à une transition des sites de symétrie C_{4v} . Les raies associées aux différents sites présents à basse concentration sont très proches en énergie et une excitation réellement sélective est assez difficile à réaliser surtout avec les sources utilisées dans les années 60. Au cours de nos mesures, des durées de vie identiques (8ms) ont été mesurées pour chacune des raies bF_1 , bF_2 et bF_3 , ce qui confirme qu'elles caractérisent un même site.

❖ Mesures en température

Des mesures de fluorescence en température ont également été réalisées. Lorsque la température augmente, les sous-niveaux électroniques du multiplet $^2F_{5/2}$ vont se peupler, entraînant l'apparition de nouvelles raies sur les spectres de fluorescence. Si l'on considère la loi de Boltzmann, les transitions observées à 7K vont se trouver moins probables, puisque d'autres chemins de désexcitation sont alors possibles. Si les raies bF_1 , bF_2 et bF_3

correspondent à un même site, leur comportement devrait varier de la même façon en fonction de la température.

Les spectres présentés sur la figure I.C.10, ont été effectués à différentes températures sur un cristal dopé 0.03%at. en Yb^{3+} , en portant dans l'état excité le troisième sous niveaux du multiplet $^2\text{F}_{5/2}$, c'est à dire en pompant sur la raie bE_1 .

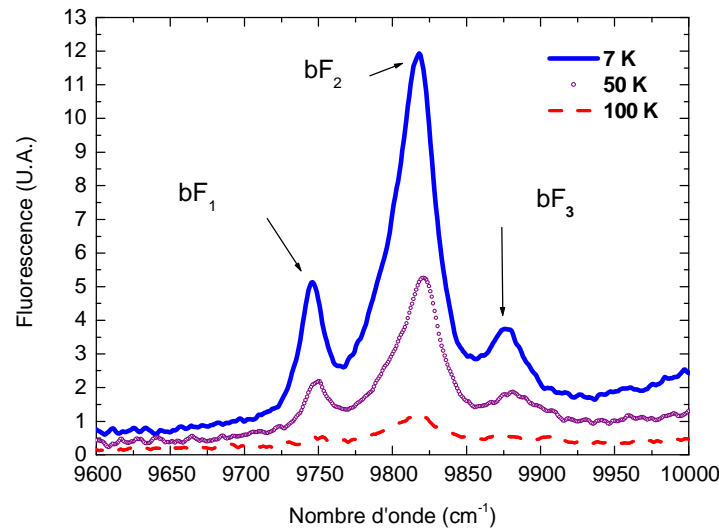


Figure I.C.10 : Spectres d'émission
($\text{CaF}_2:0.03\% \text{Yb}^{3+}$)

Sur cette figure, on observe que lorsque la température augmente, les raies bF_1 , bF_2 et bF_3 , s'élargissent et voient comme prévu leur intensité diminuer de façon analogue, ce qui confirme une fois de plus qu'elles sont caractéristiques d'un même centre optique.

❖ Comparaison avec les paramètres de champ cristallin

L'ion ytterbium trivalent en site de symétrie tétragonale admet une levée de dégénérescence totale. Cependant, les sept sous-niveaux électroniques ne permettent pas de décrire le champ cristallin puisque cela requiert la connaissance d'un grand nombre de paramètres (Annexe II).

La détermination des paramètres du champ cristallin peut tout de même être réalisée à partir de la connaissance des valeurs de B_q^k connues pour d'autres ions terres rares dans la même symétrie et dans la même matrice. En effet, pour une matrice et une symétrie donnée,

d'un ion terre rare à un autre, le champ cristallin varie peu, ainsi, on peut supposer que lorsque l'on remplace un ion terre rare par un autre, l'environnement du site d'accueil est peu modifié. Lorsque l'on substitue un ion terre rare par un autre, on considère alors que seulement sa taille va intervenir sur les valeurs des paramètres B_q^k . La connaissance des valeurs des intégrales radiales des ions terres rares [Morisson1982], ainsi que des paramètres du champ cristallin du Tm^{3+} en site de symétrie C_{4v} [Strickland1997], nous permet alors à l'aide d'un simple produit en croix d'estimer les B_q^k des ions Yb^{3+} (Annexe II). Puis, pour s'approcher au mieux de la réalité, un ajustement de ces paramètres a été effectué en faisant varier la position des centroïdes des multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$. Les valeurs ainsi calculées sont présentées dans le tableau I.C.4. Les diagrammes des niveaux d'énergie obtenus expérimentalement et théoriquement sont reportés sur la figure I.C.11.

	Tm^{3+} [Strickland1997]	$B_q^k(\text{Yb}^{3+}) = \alpha_k B_q^k(\text{Tm}^{3+})$	Yb^{3+} ce travail
B_0^2	567.0 cm^{-1}	572.1 cm^{-1}	578 cm^{-1}
B_0^4	-707.9 cm^{-1}	-687.8 cm^{-1}	-738 cm^{-1}
B_0^6	874.5 cm^{-1}	826.49 cm^{-1}	809 cm^{-1}
B_4^4	-986.4 cm^{-1}	-958.39 cm^{-1}	-952 cm^{-1}
B_4^6	-811.8 cm^{-1}	-767.23 cm^{-1}	-767 cm^{-1}

Tableau I.C.4 : Paramètres du champ cristallin pour les sites de symétrie C_{4v} dans la matrice de CaF_2

Expérimentalement, des éclatements de 434 et de 588 cm^{-1} ont été mesurés, respectivement pour le multiplet $^2\text{F}_{5/2}$ et le multiplet $^2\text{F}_{7/2}$. Le calcul des paramètres du champ cristallin conduit à un éclatement de 488.9 et de 575.3 cm^{-1} pour les multiplets excité et fondamental. Les écarts de 2% et de 11% pour les multiplets fondamentaux et excités sont tout à fait satisfaisants pour ce type de calculs.

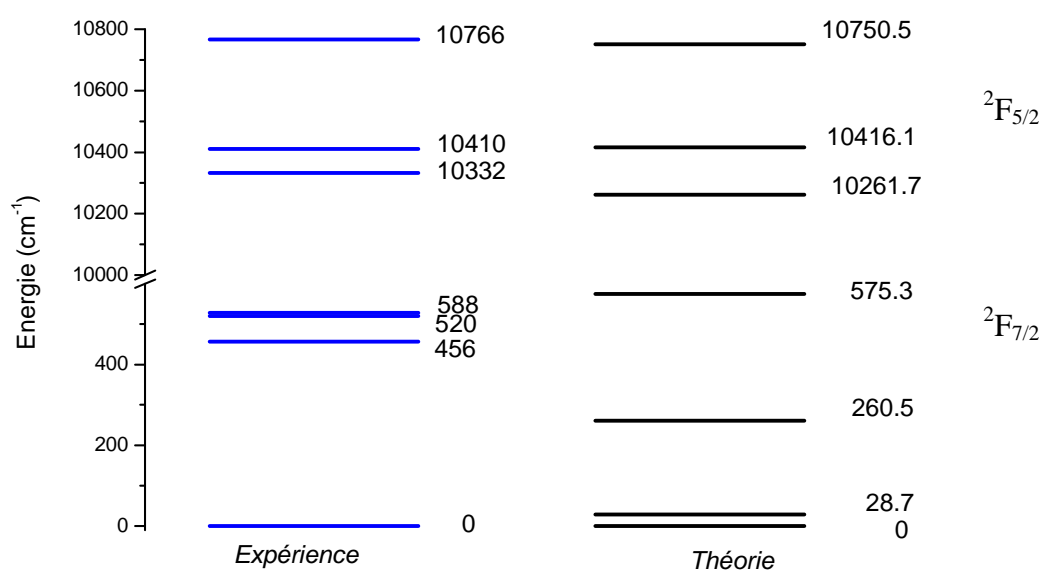


Figure I.C.11 : Position des sous-niveaux d'énergie des ions Yb^{3+} en symétrie C_{4v}

La position des sous niveaux du multiplet excité conduit à un bon accord théorie – expérience. En revanche, des différences importantes en ce qui concerne la position des deux premiers sous niveaux du multiplet $^2F_{7/2}$ sont notables.

En considérant que nous avons via des mesures en température, ainsi que des mesures de déclin de fluorescence, validé l'attribution des raies, nous pouvons mettre en cause la méthode utilisée pour le calcul.

Afin de déterminer les paramètres du champ cristallin de l'ion ytterbium trivalent, nous avons en effet considéré que le couplage spin-orbite ne diffère pas d'un ion terre rare à un autre et que seulement le rapport des intégrales radiales intervient. Cette hypothèse n'est pas tout à fait juste ce qui peut expliquer les différences observées sur la figure I.C.11.

C.4.3. Sites de symétrie trigonale C_{3v}

❖ Résultats expérimentaux

Lors de nos mesures spectroscopiques réalisées sur les sites de symétrie O_h et C_{4v} , d'autres espèces sont venues apporter leur contribution. Sur le spectre de transmission de la

figure I.C.1, 3 bandes situées autour de 10200, 10250 et 10300 cm^{-1} étaient en effet apparentes. Lors de l'excitation des sites de symétrie O_h et C_{4v} (fig. I.C.3 et I.C.6), on a pu aussi observer des bandes de fluorescence localisées autour de 10200 cm^{-1} .

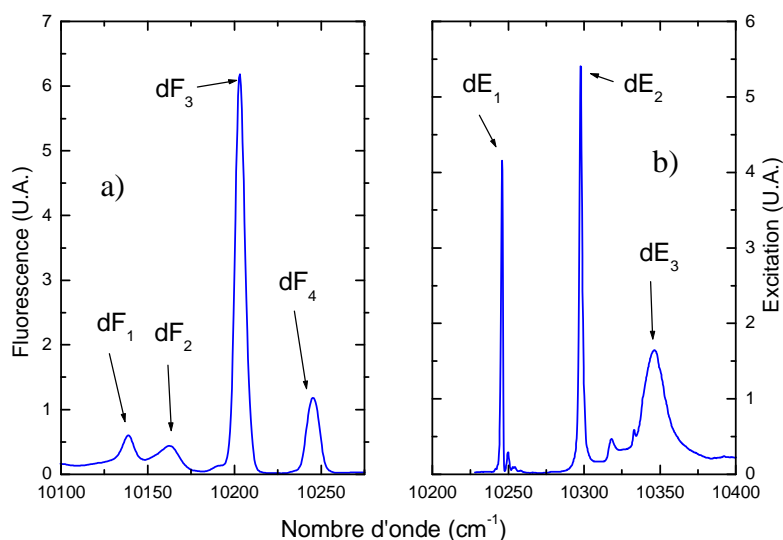


Figure I.C.12 : Spectres d'émission a) et d'excitation b) des sites C_{3v}
($T=7\text{K}$, $C=0.05\%\text{at. Yb}^{3+}$)

Partant des différentes transitions non attribuées sur le spectre de transmission, nous avons alors effectué des mesures de fluorescence. Comme nous le verrons au cours de la partie D, la première bande située à 10200 cm^{-1} a pu être associée aux agrégats tandis que les deux autres bandes ont pu être corrélées à un même centre apparaissant à basse concentration en ions terres rares.

Les spectres de fluorescence et d'excitation caractéristiques de ce nouveau centre sont reportés sur les figures I.C.12.a et I.12.b. Chacune des raies de fluorescence admet une même durée de vie de 2.1ms.

	dE ₁	dE ₂	dE ₃	dF ₁	dF ₂	dF ₃	dF ₄
Energie (cm^{-1})	10245	10297	10346	10139	10163	10203	10245
λ (nm)	976.08	971.16	966.56	986.29	983.96	980.10	976.08

Tableau I.C.5 : Position en énergie et en longueur d'onde
des raies dE_i (i=1,...,3) et dF_j (j=1,...,4).

❖ Discussion

A notre connaissance, la signature spectroscopique de ce site n'avait jamais été observée auparavant. Cette espèce disparaît lorsque la concentration en terre rare augmente et présente des déclins de fluorescence longs de 2.1ms, il est donc très probable qu'il s'agisse d'un site isolé. Ayant caractérisé les sites de symétrie cubique et tétragonale, ce centre peut alors correspondre à un site de symétrie trigonale ou bien un site isolé mettant en jeu une impureté dont les plus courantes dans le CaF_2 sont le sodium, l'oxygène et les ions OH^- et H^- .

Lors de nos mesures d'excitation, en observant la fluorescence de la transition cF_2 , nous avons pu remarquer la présence de deux raies O_{e1} (11210cm^{-1}) et O_{e2} (10982cm^{-1}) pouvant par analogie avec l'étude réalisée par M.L. Falin et al., être associées aux transitions 5 et 6 des sites T_2 [Falin2003] (fig. I.C.13) (tab. I.C.6).

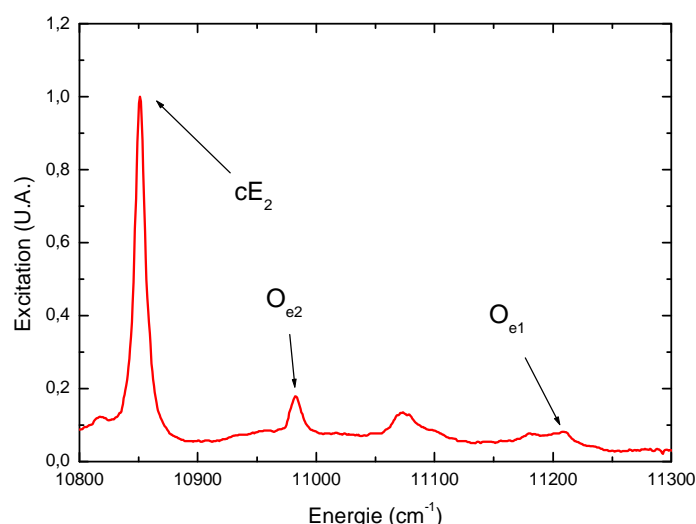


Figure I.C.13 : Spectre d'excitation réalisé en observant la fluorescence de la raie cF_2 sur un cristal de $\text{CaF}_2:0.03\%\text{Yb}^{3+}$ (7K)

Ces sites dits T_2 , sont en fait des sites de symétrie C_{3v} , pour lesquels un ion oxygène est venu se substituer à un fluor à un des sommets du cube de la maille (fig. I.C.14).

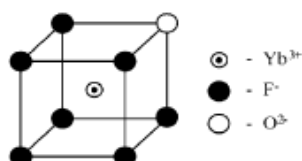


Figure I.C.14 : Site de symétrie T_2 [Falin2003]

Les raies relatées par M.L. Falin et al. ont été reportées dans le tableau I.C.6.

	Raies de fluorescence			ZL	Raies d'excitation	
	1	2	3	4	5	6
Energie (cm^{-1})	9026	9300	1231	10257	10995	11206

Tableau I.C.6 : Raies associées par M.L. Falin et al. aux sites de symétrie T_2 [Falin2003]

Partant de ces deux raies d'excitation, nous avons alors entrepris des mesures de fluorescence (fig. I.C.15).

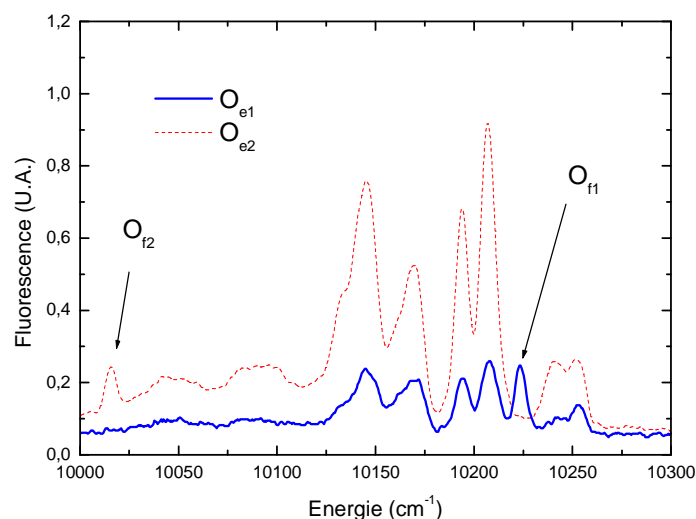


Figure I.C.15 : Spectres de fluorescence réalisés sur un cristal de $\text{CaF}_2:0.03\%\text{Yb}^{3+}$ en excitant O_{e1} et O_{e2} (7K)

Les deux spectres enregistrés admettent un grand nombre de raies identiques, cependant chacune des raies d'excitation conduit à une raie de fluorescence caractéristique. L'excitation sur la transition O_{e2} entraîne l'apparition d'une raie de fluorescence O_{f2} (10015cm^{-1}), alors que O_{e1} conduit à une raie O_{f1} (10223cm^{-1}). Les deux raies d'excitation ne semblent donc pas être associées à un même centre optique.

M.L. Falin et al. rapporte la présence d'une raie intense en fluorescence et en excitation à 10257cm^{-1} (tab. I.C.6) caractéristique des sites T_2 . Cependant, lors de nos mesures, nous ne l'avons pas observée, par conséquent si nos échantillons admettent des

traces d'oxygène, elles sont en très faible quantité. En conclusion, il est peu plausible que le nouveau site isolé mette en jeu des ions O^{2-} .

Nos cristaux n'ont subi aucun traitement sous hydrogène, par conséquent, il est aussi fort peu probable que le nouveau centre corresponde à des sites trigonaux mettant en jeu des groupements OH^- ou bien H^- [Ranon1964] [Chambers1971].

De part ces observations, nous pouvons conclure que l'espèce caractérisée spectroscopiquement correspond à un site isolé n'impliquant aucune des plus courantes impuretés présentes dans la fluorine. Ne voyant pas d'autre interprétation, nous avons alors supposé que ce site pouvait être de symétrie C_{3v} avec un ion fluor en position interstitielle dans le prolongement de la diagonale d'un ion Yb^{3+} (fig. I.B.3).

❖ Calcul de champ cristallin

A l'aide des paramètres du champ cristallin connus pour les ions thulium dans la matrice de CaF_2 [Strickland1997], la détermination des paramètres B_q^k des ions Yb^{3+} en site de symétrie trigonale a pu être effectuée. Les paramètres B_q^k reportés dans le tableau I.C.7, ont été obtenus sans aucun ajustement de la théorie et de l'expérience, nous avons seulement tenu compte du rapport des intégrales radiales.

	Tm^{3+}	$B_q^k(\text{Yb}^{3+}) = \alpha_k B_q^k(\text{Tm}^{3+})$
B_0^2	231.4 cm^{-1}	233.5 cm^{-1}
B_0^4	333.7 cm^{-1}	324.2 cm^{-1}
B_0^6	145.2 cm^{-1}	137.2 cm^{-1}
B_3^4	-205.2 cm^{-1}	-199.4 cm^{-1}
B_3^6	-744.2 cm^{-1}	-703.3 cm^{-1}
B_6^6	284.6 cm^{-1}	269 cm^{-1}

Tableau I.C.7 : Paramètres du champ cristallin des sites de symétrie C_{3v} dans la matrice de CaF_2

Les niveaux d'énergie théoriques qui en découlent ainsi que ceux mesurés expérimentalement sont présentés sur la figure I.C.16.

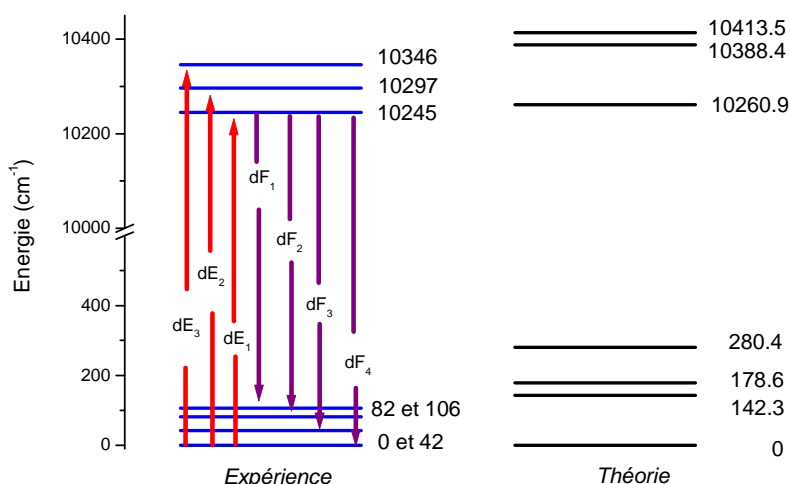


Figure I.C.16 : Diagrammes des niveaux d'énergie des sites de symétrie C_{3v}

Les niveaux d'énergie déterminés expérimentalement admettent un faible éclatement proche de celui prédit théoriquement pour les sites de symétrie trigonale. Sans aucun ajustement des résultats théoriques, les éclatements expérimentaux et théoriques sont respectivement pour le multiplet $^2F_{5/2}$ de 101 et de 152.6 cm^{-1} et pour le multiplet $^2F_{7/2}$ de 106 et de 280.4 cm^{-1} .

Nous pouvons constater une même tendance entre l'expérience et la théorie, ce qui nous a conduit à valider l'association de cette nouvelle espèce à des sites de symétrie trigonale.

C.5. Bilan et discussion

Les travaux antérieurs semblaient répertorier clairement toutes les transitions des sites de symétrie O_h , or notre étude a abouti à une nouvelle interprétation de la position des niveaux Starks des multiplets fondamentaux et excités. Les positions des deux sous-niveaux électroniques du multiplet excité (10384 et 10860 cm^{-1}) que nous avons déterminées, sont en accord avec celles mentionnées par Yu. K. Voron'Ko et al. et J.M. Baker et al. [Voron'Ko1969] [Baker1969] (fig. I.C.4). Cependant, les deux études précédentes relataient 3 sous niveaux électroniques pour le multiplet $^2F_{7/2}$ situés à 0 , 580 et 604 cm^{-1} alors qu'au cours

de nos mesures, les positions des sous-niveaux Stark du multiplet fondamental ont été estimées à 0, 656 et 791cm^{-1} .

La détermination des sous-niveaux électroniques des sites de symétrie cubique a permis de faire un parallèle avec les sites de symétrie C_{2v} mettant en jeu un ion Na^+ . Nous avons vu que l'ajout de Na^+ dans la matrice de CaF_2 tend à privilégier un site admettant des caractéristiques spectroscopiques proches de celles des ions ytterbium trivalents en symétrie cubique.

Concernant les sites de symétrie C_{4v} , bien que des mesures ENDOR aient permis de caractériser toutes les transitions [Baker1970], à notre connaissance seulement une seule raie d'absorption située à 10325cm^{-1} avait été observée expérimentalement [Kirton1967]. Nos mesures spectroscopiques ont permis de caractériser toutes les transitions d'émission et d'excitation des sites de symétrie tétragonale. Les multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ admettent ainsi des éclatements en énergie analogues à ceux déterminés par les mesures ENDOR [Baker1970]. Les sous-niveaux Stark du multiplet fondamental sont cependant localisés à 0, 456, 520 et 588cm^{-1} , alors que les mesures ENDOR prévoyait un éclatement de 0, 164, 435 et 440cm^{-1} . Les mesures de fluorescence en température, ainsi que la mesure des durées de vie n'ont pas permis de remettre en cause notre interprétation.

Durant notre étude, nous avons pu isoler un troisième site qui à notre connaissance n'avait encore jamais été répertorié. Ce site présente une durée de vie longue de 2.1ms et lorsque la concentration en terre rare augmente, ses contributions disparaissent. Par analogie avec les résultats présents dans la littérature, nous avons associé cette espèce à un site de symétrie trigonale impliquant un ion fluor venant réaliser la compensation de charge à courte distance. Les calculs de champ cristallin ont permis de valider le fait que ce site admet une très forte probabilité d'être de symétrie C_{3v} , avec un ion fluor associé à un ion Yb^{3+} dans la direction [111].

Les positions de toutes les transitions observées ainsi qu'une partie de celles présentes dans la littérature ont été reportées dans l'annexe I.

A partir de la connaissance des diagrammes des niveaux d'énergie, la position des barycentres des multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ peut être calculée pour les différents sites. Quels que soient la matrice d'accueil et le site considéré, d'après la loi des barycentres (Annexe II), les positions des barycentres des deux multiplets de l'ytterbium s'alignent sur une même droite de pente unitaire.

La position du barycentre du multiplet $^2\text{F}_{5/2}$ en fonction de celle du multiplet $^2\text{F}_{7/2}$ est reportée pour différentes matrices sur la figure I.C.17 [Haumesser2001] [Bensalah2004]. On constate que les 3 points expérimentaux associés aux sites de symétrie O_h , C_{4v} , et C_{3v} sont très proches de la droite des barycentres, ce qui nous permet de confirmer la validité de nos résultats.

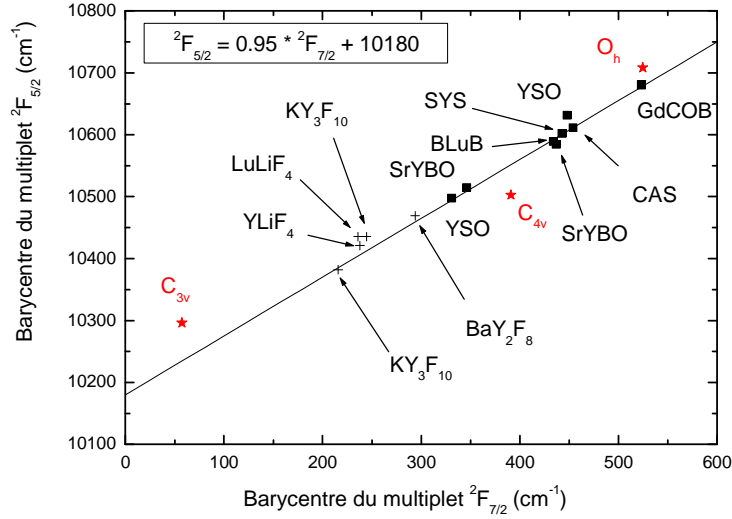


Figure I.C.17 : Graphe des barycentres de l'ion Yb^{3+} dans différentes matrices

D. Spectroscopie sélective à forte concentration – Formation de complexe(s)

Au cours de cette partie consacrée à la spectroscopie des cristaux de CaF_2 dopés plus fortement en ytterbium ($>1\%$ at.), le nombre d'espèces présentes en fonction de la concentration en ions terres rares sera déterminé, puis la ou les espèces seront étudiée(s) spectroscopiquement.

D.1. Evolution de la spectroscopie avec la concentration en Yb^{3+}

Au-delà de 0.1% at., la spectroscopie de l' Yb^{3+} est très nettement modifiée. De spectres structurés caractéristiques des matériaux cristallins, qui correspondent à des sites relativement bien définis (O_h , C_{4v} , C_{3v}), on passe à des spectres présentant des bandes larges. On ne connaît pas, à priori, la nature des sites formés même si de par la littérature riche sur le sujet, on sait que cette évolution correspond à la formation d'agrégats de terres rares.

Pour caractériser précisément le passage des sites isolés vers ces sites, des spectres de transmission ont été réalisés à 7K , à partir de quatre échantillons de CaF_2 dopés 0.03 , 0.05 , 0.115 et 2% at. en Yb^{3+} .

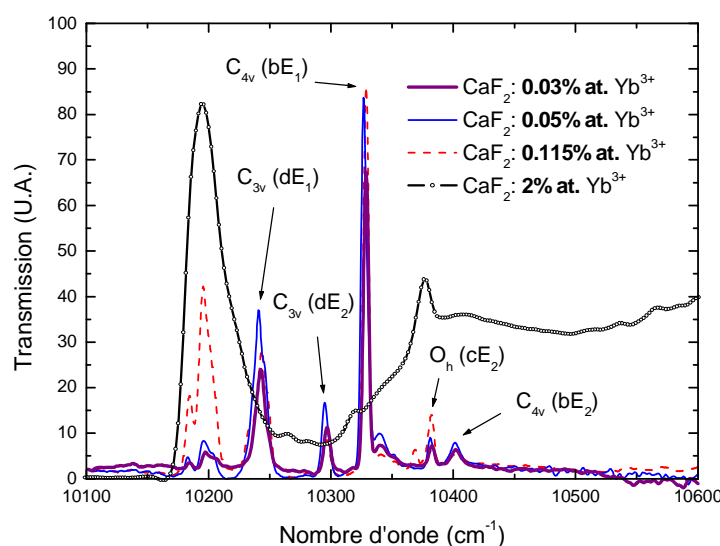


Figure I.D.1 : Spectres de transmission normés par l'épaisseur et la concentration des cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($T=7\text{K}$)

Les spectres présents sur la figure I.D.1, ont été normalisés en divisant par l'épaisseur et la concentration des échantillons.

Lorsque la concentration en ytterbium augmente, il semblerait que les contributions apportées par certains des sites isolés disparaissent. La raie d'absorption des sites de symétrie cubique, située autour de 10384cm^{-1} (cE_2), est toujours présente, alors que les raies associées aux sites de symétrie trigonale et tétragonale disparaissent. On observe dans le même temps l'apparition de plusieurs raies autour de 10200cm^{-1} .

A partir de ces spectres, on peut d'ores et déjà constater qu'il sera difficile de déterminer spectroscopiquement et avec précision les transitions associées aux espèces ou à l'espèce présente(s) à forte concentration. En effet, les spectres de transmission sont caractérisés par de larges bandes, qui vont compliquer la spectroscopie sélective.

D.1.1. Apparition d'un site majoritaire à forte concentration en Yb^{3+}

❖ Comportement des sites isolés en fonction de la concentration en Yb^{3+}

A l'aide des spectres de transmission (fig. I.D.1), nous avons porté sur la figure I.D.2, l'évolution des intensités des raies bE_1 , bE_2 , cE_2 , dE_1 , dE_2 des sites C_{4v} , cubiques et C_{3v} ainsi que de la raie localisée à 10200cm^{-1} en fonction de la concentration en ions terres rares (Annexe 1).

La raie cE_1 associée au site cubique n'y figure pas, car elle est en effet très peu intense et par conséquent elle se trouve noyée dans le bruit. Cependant, nous avons pu constater sur les spectres de transmission, que son intensité relative en fonction de la concentration en ions ytterbium trivalents admet un comportement analogue à la celui de la raie cE_2 .

Le comportement analogue de l'intensité relative des raies d'une même espèce, combiné au fait que ces sites voient leur intensité relative diminuer lorsque la concentration en ions terres rares augmente, permet de valider les interprétations spectroscopiques effectuées dans le cadre du paragraphe C.

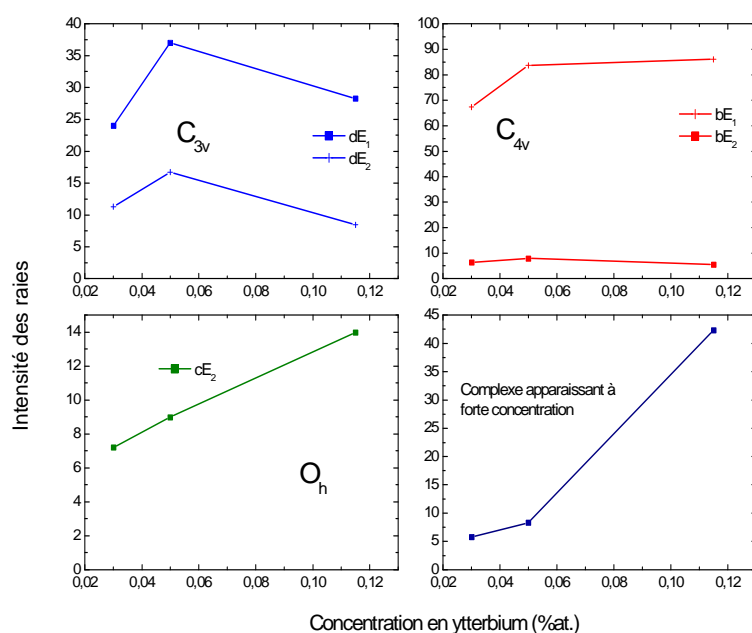


Figure I.D.2 : Evolution de l'intensité des raies normalisé par l'épaisseur et la concentration des cristaux en fonction de la concentration en TR^{3+}

L'intensité des raies associées aux sites de symétrie trigonale et tétragonale augmente lorsque la concentration en Yb^{3+} varie de 0.03% à 0.05%at. Néanmoins, pour des concentrations en ions Yb^{3+} supérieures à 0.05%at., elle tend à diminuer. Dans le même temps, celle des sites de symétrie cubique croît légèrement. La raie située à 10200cm^{-1} , voit quant à elle son intensité augmenter de façon importante.

L'évolution de l'intensité relative de ces raies nous permet de dire que le nombre de sites cubiques évolue peu puisque entre 0.05 et 0.115% at., l'intensité de la raie cE₂ a été multipliée par un facteur 2, tandis que celle associée au nouveau site a augmenté d'un facteur 5. Il faudrait pouvoir quantifier les sites à plus forte concentration, afin d'observer si la tendance se poursuit. Cependant, comme nous l'avons fait remarquer sur la figure I.D.1, lorsque la concentration en ytterbium croît, l'apparition des larges bandes ne permet plus de quantifier l'intensité des raies.

On peut conclure, qu'il n'y aurait donc pas une mais au moins deux espèces lorsque la concentration en ions terres rares augmente. Il est à noter que cette remarque avait déjà été apportée en 1969 par Yu. K. Voron'Ko et al. [Voron'Ko1969].

❖ *Présence d'une espèce majoritaire à forte concentration en Yb^{3+}*

Des spectres de fluorescence ont été enregistrés à partir d'un cristal de CaF_2 dopé 2%at. en Yb^{3+} , en excitant à différentes longueurs d'ondes. Le spectre de transmission de ce cristal ainsi que les différentes raies d'excitation utilisées sont reportées sur la figure I.D.3. Les spectres de fluorescence ont été normalisés sur la raie la plus intense localisée à 10155 cm^{-1} (fig. I.D.4).

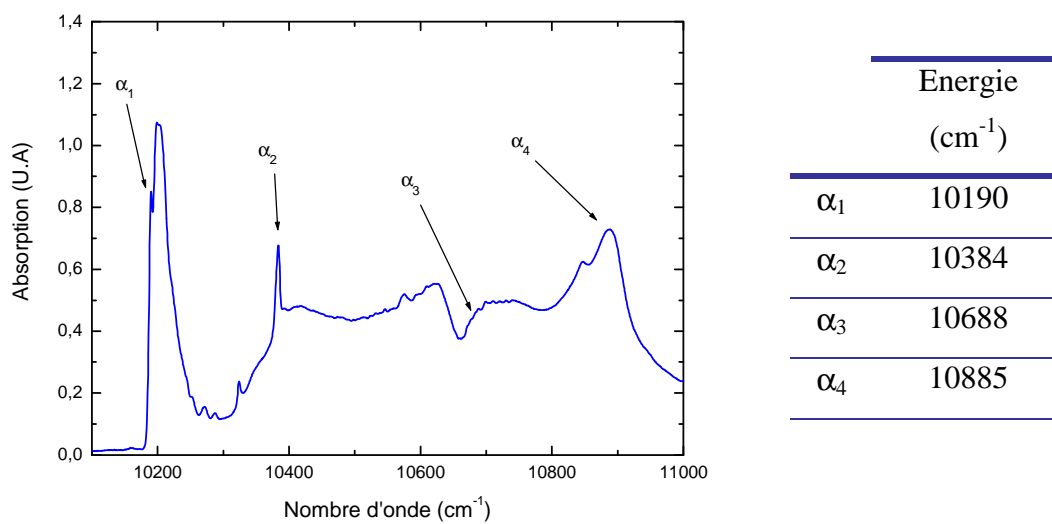


Figure I.D.3 : Spectre d'absorption d'un cristal de $\text{CaF}_2:2\%\text{at. Yb}^{3+}$ ($T=7\text{K}$)

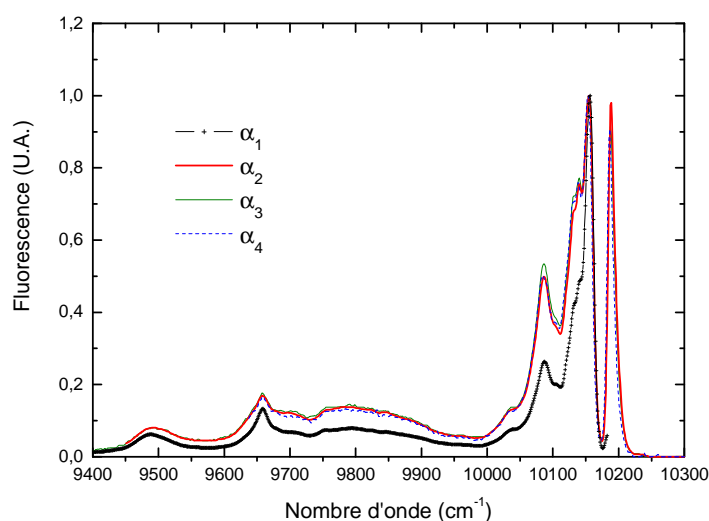


Figure I.D.4 : Spectres de fluorescence d'un cristal de $\text{CaF}_2:2\%\text{at. Yb}^{3+}$ ($T=7\text{K}$)

Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, les spectres de fluorescence ont une même structure. L'excitation à 10190cm^{-1} , sur la raie α_1 , conduit à un spectre de fluorescence présentant des bandes d'intensités relatives plus faibles qui comme nous le verrons au cours des parties suivantes, peuvent s'expliquer par le nombre moins important de modes de vibrations mis en jeu.

La spectroscopie révèle donc la présence d'une seule espèce majoritaire lorsque les cristaux sont dopés 2%at. en ions ytterbium trivalents. Cette espèce est caractérisée par des bandes intenses d'absorption et d'émission centrée autour de 10200cm^{-1} , correspondant aux contributions du nouveau centre apparaissant lorsque la concentration en TR augmente. Nous pouvons à présent conclure que les sites de symétrie O_h sont en très faible quantité.

Pour des concentrations supérieures d'autres sites pourraient néanmoins se former. Des spectres d'absorption et d'émission à température ambiante ont alors été réalisés sur différents cristaux fortement dopés Yb^{3+} afin de détecter d'autres signatures (fig. I.D.5 et fig. I.D.6).

Les mesures de fluorescence présentées sur la I.D.5 ont été réalisées sur des poudres afin de s'affranchir au maximum de la réabsorption. Les spectres ont été corrigés de la réponse du montage et de plus, ont été normalisés par rapport à la concentration en ions terres rares.

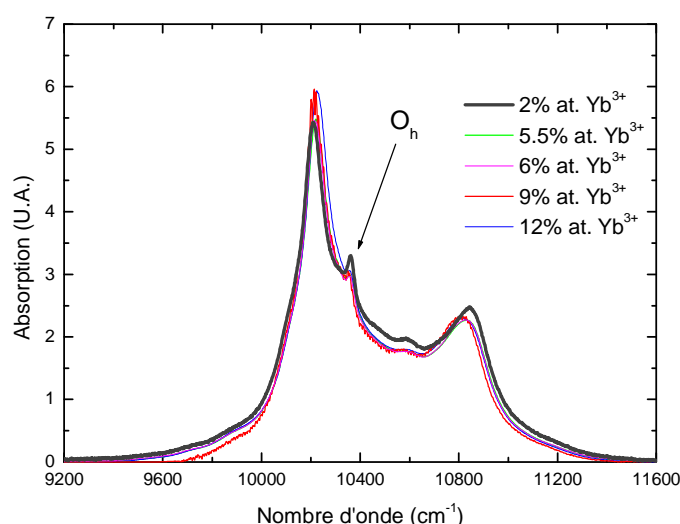


Figure I.D.5 : Spectres d'absorption à température ambiante

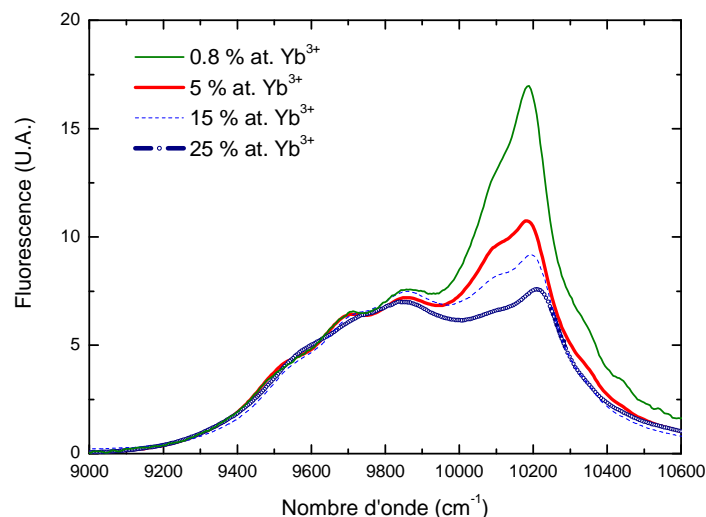


Figure I.D.6 : Spectres de fluorescence réalisés à température ambiante en excitant à 10800cm^{-1}

Sur les figures I.D.5 et I.D.6, on constate que la structure des spectres d'absorption et d'émission semble varier très peu en fonction de la concentration. Les spectres de fluorescence admettent des déformations autour de 10200cm^{-1} qui s'expliquent simplement par les phénomènes de réabsorption [Auzel1973], fonction de la concentration en Yb^{3+} .

Ces résultats permettent de conclure que quelle que soit la concentration en terres rares excédant 1%at., une espèce majoritaire unique est alors présente. Cette hypothèse, comme nous le verrons, a été formulée entre autre par C.R.A. Catlow et al. [Catlow1984].

Les ions isolés sous la forme de sites de symétrie C_{3v} et C_{4v} ont disparu et il semble que des sites de symétrie O_h soient encore présents mais en faible quantité.

D.1.2. Emission dans le visible

Lors des mesures spectroscopiques dans l'infrarouge, nous avons pu constater que nos échantillons émettaient dans le visible. Afin de comprendre ce qui pouvait donner lieu à cette émission, nous avons donc réalisé des mesures de fluorescence autour de 20000cm^{-1} . Les spectres de fluorescence, présents sur la figure I.D.7, ont été obtenus à basse température en excitant autour de 10200cm^{-1} , et à partir de deux cristaux de CaF_2 , l'un dopé 0.115%at. et l'autre 2%at. en Yb^{3+} .

Le spectre enregistré à partir du cristal dopé 0.115%at. en Yb^{3+} , a été multiplié par un facteur 4.

Trois bandes ressortent distinctement sur ces spectres, la première est localisée autour de 20800 cm^{-1} (a), la seconde autour de 19250 cm^{-1} (b) et la dernière est centrée autour de 18200 cm^{-1} (c).

La fluorescence dans le visible peut provenir de différents processus, d'un transfert radiatif de l' Yb^{3+} vers une autre terre rare ou de la fluorescence coopérative.

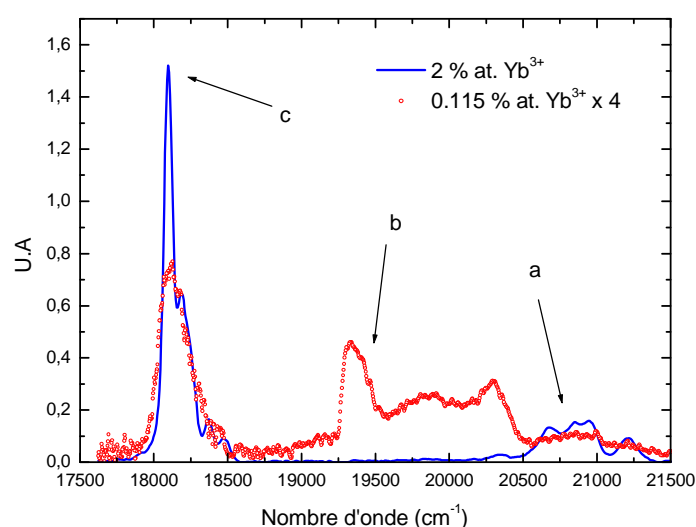


Figure I.D.7 : Spectres d'émission dans le visible à 7K
(C = 0.115%at. et 2%at. en Yb^{3+})

❖ Fluorescence coopérative

La fluorescence coopérative a été observée pour la première fois par E. Nakazawa et al. [Nakazawa1970] dans du YbPO_4 . Lorsque deux ions ytterbium proches se trouvent excités, la relaxation radiative simultanée de cette paire d'ion Yb^{3+} peut occasionner le peuplement d'un niveau métastable virtuel, émettant dans le visible autour de 20000 cm^{-1} .

Le spectre de fluorescence associé à cette transition virtuelle située aux alentours de 20000 cm^{-1} , correspond au produit de convolution des spectres de fluorescence de deux ions ytterbium [Ramirez2006], ce qui correspond en fait à l'intégrale de recouvrement des deux fonctions d'ondes mises en jeu (produit d'auto convolution).

$$I_{MS}(\lambda) = \int_1^{\lambda-1} I_{Yb}(\lambda - \delta) \cdot I_{Yb}(\lambda) \cdot d\delta \quad \text{Equation I.D.1}$$

I_{MS} et I_{Yb} sont respectivement les intensités de fluorescence du niveau métastable et de l'ion ytterbium trivalent.

Nous avons réalisé ce calcul à partir d'un spectre de fluorescence obtenu à température ambiante, sur un cristal de CaF_2 dopé 2%at. en ions ytterbium trivalents. Le spectre de fluorescence ainsi que son produit d'auto convolution sont portés sur la figure I.D.8.

Le calcul conduit à un spectre de fluorescence centré autour de 19200 cm^{-1} . Par analogie avec les spectres réalisés dans le domaine du visible et avec les résultats présents dans la littérature [Zhang1984], la bande b peut alors être associée à ce phénomène.

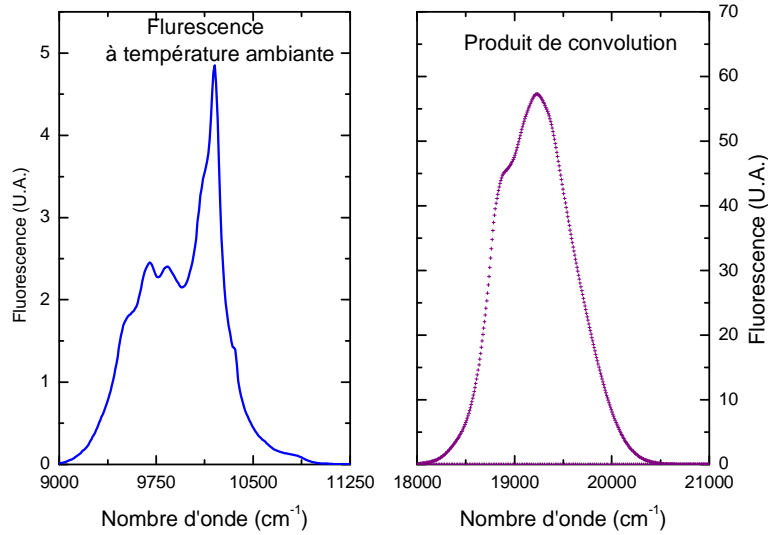


Figure I.D.8 : Spectre de fluorescence (2%at.) et produit de convolution

❖ Transfert $\text{Yb}^{3+}-\text{TR}^{3+}$

Afin de pouvoir comprendre l'origine des contributions des zones a et c présentes sur la figure I.D.7, nous nous sommes appuyés sur un article réalisé par H.Y. Zhang et . [Zhang1984], portant sur la fluorescence coopérative de l'ytterbium dans le CaF_2 .

Cette étude nous a alors permis d'associer à la zone a la luminescence de la transition $^1\text{G}_4-^3\text{H}_6$ du Tm^{3+} et la zone c à la transition $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ de l'erbium trivalent.

Partant de ces différentes transitions a, b et c, nous avons réalisé des spectres d'excitation dans l'infrarouge qui se sont trouvés être tous identiques. Le chemin d'excitation des impuretés et des ions ytterbium est donc le même, ce qui nous permet de conclure que le site majoritaire à forte concentration met en jeu des ions proches qui peuvent interagir entre eux. Les impuretés sont en faible quantité mais lorsque la concentration en ytterbium augmente dans la matrice de CaF_2 , les ions TR étant plus proches, la probabilité de transférer de manière non radiative d'une terre rare à une autre devient très probable.

D.1.3. Discussion

Au cours de cette partie, deux sites présents à forte concentration ont pu être mis en évidence. Le premier type de site impliquant des ions isolés (symétrie O_h) est très minoritaire devant le second, ses contributions sont donc presque négligeables pour des concentrations supérieures à 1%at.. Ces résultats confirment l'étude réalisée en 1969 par Yu. K. Voron'Ko et al.[Voron'Ko1969] qui a permis de mettre évidence la présence d'un site dominant pour des concentrations en ytterbium excédant 1% en poids et le fait que les sites de symétrie cubique restent présent quelle que soit la concentration en ions terres rares.

De nombreux travaux ont été réalisés sur la compréhension des mécanismes de répartition des ions terres rares à forte concentration dans la matrice de CaF_2 . Le lecteur pourra se reporter à l'étude de R.J. Booth et al. qui traite de l'historique des différentes interprétations antérieures à 1978 [Booth1978]. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- (i) Les cristaux de CaF_2 dopé ErF_3 ou YbF_3 présentent des agrégats lorsque la concentration en terres rares excède 0.5 %mol.
- (ii) Il semblerait que pour des concentrations en ions dopants supérieures à 10%mol., des agrégats mettant en jeu 4 ions TR apparaissent.
- (iii) Plusieurs types d'agrégats sont présents à forte concentration.

Cette étude a par la suite été étendue sur les autres terres rares et a permis de mettre en évidence la formation d'agrégats pour tous les ions TR lorsque leur concentration dépasse 0.5%mol. [Booth1980]. Toujours avec principal objectif de caractériser ses complexes, des calculs de stabilités d'agrégats composés de deux ions TR ont été réalisés [Corish1982].

Des mesures EXAFS associées à ces calculs, ont permis d'observer que, suivant la taille des ions TR considérés, la structure des agrégats varie. Pour des ions TR de petit rayon ionique (Yb, Er), des agrégats complexes mettant en jeu 6 ions terres rares semblent plus stables alors que pour les TR de grand rayon ionique (Nd, Pr), ce sont les plus petits agrégats de type dimère ou tétramère [Catlow1984]. Par la suite, des calculs *ab initio*, partant de mesures de rayons X [Bevan1988] [Ness1988] ainsi que des mesures RPE [Kazanski2005] ont été réalisées afin de déterminer la structure de ces complexes mettant en jeu 6 ions Yb trivalents. Il en découle que les ions Yb trivalents sont répartis sous la forme de cuboctaédre où chaque ion lanthane (Ln) est au centre d'un polyèdre formé de 8 ions fluors (fig. I.D.9).

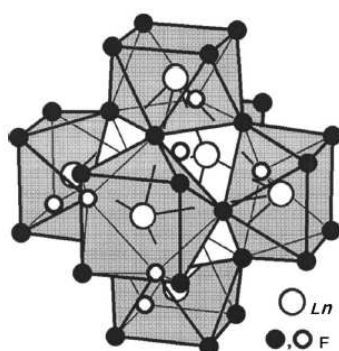


Figure I.D.9 : Edifice octaédrique associé aux agrégats de lanthane (Ln) dans la matrice de CaF_2 [Kazanski2005]

Par analogie avec la littérature, l'espèce majoritaire que nous avons pu mettre en évidence correspond donc à des agrégats. On peut à présent expliquer pourquoi la fluorescence coopérative n'a pu être observée dans le cas de l'échantillon plus fortement dopé TR (fig. I.D.7). Lorsque les cristaux sont dopés avec 2%at. d'ions Yb^{3+} , la proportion d'agrégats est plus importante que lorsque les cristaux sont dopés 0.115%at., par conséquent, les transferts d'énergie entre terres rares et vers les impuretés deviennent alors plus probables. La fluorescence coopérative étant un processus moins probable que le transfert vers une autre terre rare, ce processus est en quantité infime, ce qui ne nous permet pas de l'observer dans le cas des cristaux dopés 2%at..

D.2. Caractérisation spectroscopique des agrégats d' Yb^{3+} dans la matrice de CaF_2

Les agrégats dans la matrice de CaF_2 ont fait l'objet d'un grand nombre d'études théoriques (calculs de charges ponctuelles, de champ cristallin...), cependant, à notre connaissance, seules deux études spectroscopiques sont présentes de par la littérature [Voron'Ko1969] [Ito2004].

Le fort couplage des phonons de la matrice avec les électrons associés à l'ytterbium, ne facilite pas l'attribution des niveaux d'énergie de l'espèce présente à forte concentration. Comme on a pu l'observer dans la partie précédente, pour un échantillon dopé 2%at. en Yb^{3+} , quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, on observe le même spectre d'émission. De la même manière, quelle que soit la longueur d'onde d'émission, le même chemin d'excitation est obtenu. Les spectres d'excitation et de fluorescence relevés sur les cristaux dont la concentration est supérieure à 1%at., présentent des bandes larges même à basse température, il est donc très difficile de réaliser une étude de spectroscopie sélective en longueur d'onde.

Afin de mener notre étude, nous avons donc choisi de travailler avec des échantillons de concentrations les plus faibles possibles mais suffisantes pour qu'il y ait présence d'agrégats.

D.2.1. Choix des cristaux

Les larges bandes d'absorption et d'émission, rendant difficile la spectroscopie sélective, sont liées au couplage des phonons de la matrice avec les électrons de la couche 4f de l'ytterbium. Ce couplage évolue en fonction de la concentration en terre rare et peut être quantifié à l'aide de spectres Raman.

Pour cela, le dispositif utilisé est un spectromètre Raman Jobin Yvon LABRAM dispersif et confocal équipé d'une source laser He-Ne (632.8 nm), et d'un détecteur CCD de résolution de l'ordre de 1cm^{-1} par pixel. La puissance du faisceau laser est inférieure à 5mW à la surface de l'échantillon excluant raisonnablement un dommage de l'échantillon par des effets thermiques. La surface sondée de l'échantillon est de l'ordre de 2mm^2 .

Sur la figure I.D.10, on peut observer que les cristaux de CaF_2 non dopés présentent une raie vibrationnelle localisée à 325cm^{-1} qui correspond aux modes de vibrations du réseau.

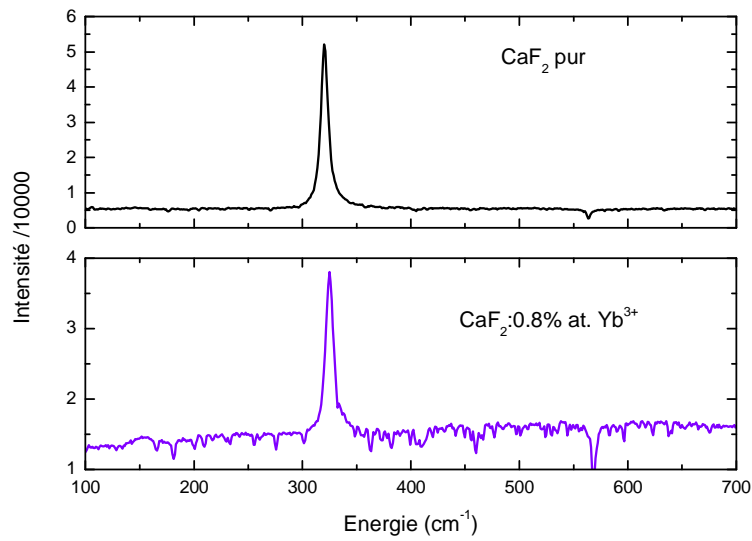


Figure I.D.10 : Spectres Raman réalisés à partir de deux cristaux de CaF_2

Lorsque l'on incorpore des ions Yb^{3+} dans cette matrice, de nouveaux modes de vibrations apparaissent. Le spectre Raman obtenu sur un cristal dopé 0.8%at. en ytterbium trivalent, admet une raie Π_1 localisée à 325cm^{-1} , correspondant au mode de vibration du réseau. On peut de plus observer une déformation du spectre à des énergies supérieures à 400cm^{-1} .

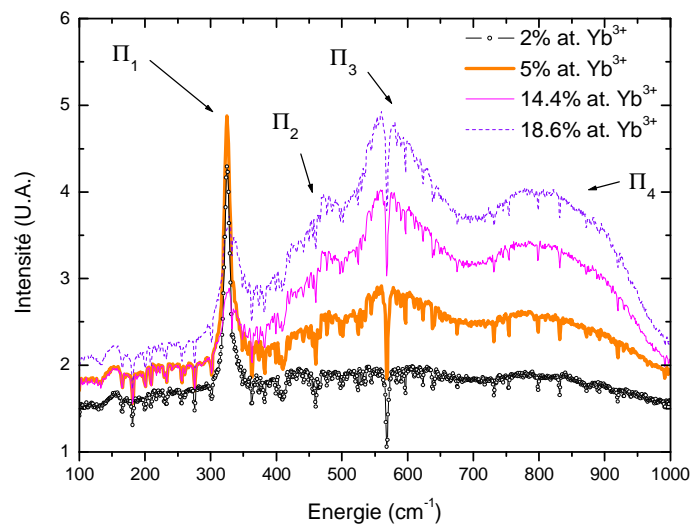


Figure I.D.11 : Spectres Raman réalisés sur des cristaux présentant des concentrations en Yb^{3+} allant de 2 à 18.6%at.

Quand on augmente la concentration en ions terres rares trivalents, des bandes Π_2 , Π_3 , et Π_4 apparaissent tandis que la raie Π_1 voit son intensité diminuer. Ces trois contributions qui voient leur intensité croître en fonction du taux de dopage, peuvent être associées à des modes locaux de vibrations des ions TR.

Ces mesures permettent de constater que tous les cristaux étudiés ont les mêmes raies de vibration, ce qui permet une fois de plus de valider le fait que lorsque l'on augmente la concentration, les ions Yb^{3+} occupent principalement un seul site.

Les positions des raies vibrationnelles déterminées à l'aide des spectres Raman, ainsi que celles énoncées par Yu. K. Voron'Ko et al. [Voron'Ko1969], sont récapitulées dans le tableau I.D.1. Il est à noter que le positionnement des raies vibrationnelles par ces auteurs, a été réalisé à partir des spectres optiques en observant l'évolution de l'intensité des bandes de fluorescence et d'absorption en fonction de la concentration en Yb^{3+} .

		Π_1	Π_2	Π_3	Π_4
Notre	Position (cm^{-1})	325	480	570	800
étude	Demi-largeur (cm^{-1})	10	30	100	150
Yu. K. Voron'Ko	Absorption (cm^{-1})	-	405	490	640
[Voron'Ko1969]	Emission (cm^{-1})	330	410	495	660

Tableau I.D.1 : Positions des raies vibrationnelles

Les valeurs de ce tableau permettent de constater que les positions des raies vibrationnelles que nous venons de déterminer, sont en accord avec celles reportées dans la littérature.

Sur les figures I.D.10 et I.D.11, on remarque que l'intensité des modes de vibrations va devenir importante, lorsque la concentration en terres rares excède 0.8%at. Afin de pouvoir caractériser le ou les centre(s) qui apparaissent, il faudra donc utiliser des cristaux peu dopés. Les spectres de transmission de la figure I.D.1 permettaient déjà d'observer que pour des concentrations de l'ordre de 0.05 et 0.115%at., ce centre majoritaire à forte concentration est déjà présent alors que l'élargissement des bandes n'est pas encore important. Les spectres Raman permettent de confirmer cette remarque et nous incitent donc à utiliser des cristaux de concentrations allant de 0.05 à 0.115%at. en ions Yb^{3+} . Afin d'observer si les modes de

vibrations sont associés à des déformations de la maille, des mesures par diffraction X sont en cours de réalisation.

D.2.2. Caractérisation des sous niveaux Stark du multiplet $^2\text{F}_{7/2}$

Ayant caractérisé une bande d'absorption des agrégats (fig. I.D.1), des mesures de fluorescence ont alors été entreprises. Les 3 spectres d'émission de la figure I.D.12 ont été obtenus à partir de deux cristaux dopés Yb^{3+} en pompant optiquement à 10200cm^{-1} . Ils ont été normalisés sur la bande centrée à 10140cm^{-1} .

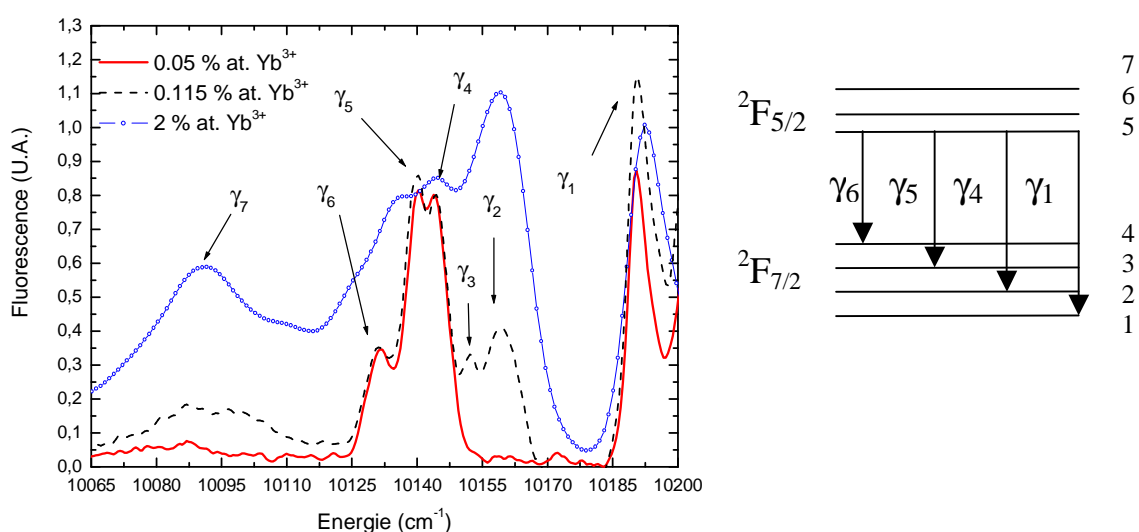


Figure I. D.12 : Spectres de fluorescence caractéristiques de l'espèce présente à forte concentration (T=7K)

	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6	γ_7
Position (cm^{-1})	10190	10159	10152	10143	10139	10131	10080

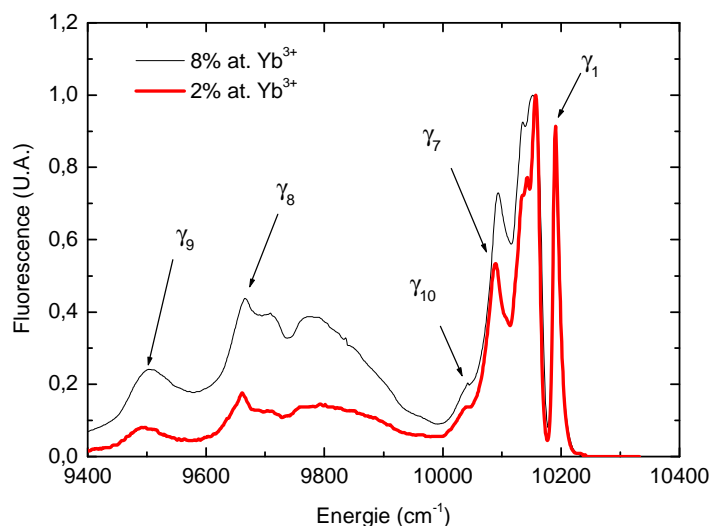
Tableau I.D.2 : Position des raies observées en fluorescence

Les 3 spectres de la figure ID.12, présentent une raie commune située à 10190cm^{-1} ainsi qu'une bande constituée de trois épaulements γ_4 , γ_5 et γ_6 . Yu. K. Voron'Ko et al. ont déjà répertorié la raie d'émission située à 10190cm^{-1} et l'ont associée à la zéro line des agrégats. Par conséquent, en supposant que cette raie soit caractéristique de l'espèce majoritaire, étant donné que son comportement en fonction de la concentration est analogue à

celui de la bande localisée à 10140cm^{-1} , on peut alors conclure que cette bande est aussi caractéristique des agrégats. Etant donné que les spectres ont été normalisés par rapport à la bande située à 10140cm^{-1} , la raie γ_1 devrait admettre la même intensité pour les 3 spectres. Les différences observées peuvent cependant s'expliquer par la présence de possibles modes locaux de vibrations venant déformer les spectres.

On peut constater que même pour des faibles taux de dopage en ions ytterbium trivalents de l'ordre de 0.115% at., de nouvelles contributions viennent s'ajouter à celles des agrégats. Elles peuvent avoir différentes origines soit correspondre à des raies vibrationnelles soit à des impuretés. Les contributions γ_2 , γ_3 et γ_7 ne peuvent cependant pas être associées à des nouvelles espèces qui apparaîtraient lorsque la concentration en terres rares augmente, puisque nous avons vu précédemment que pour des concentrations en TR^{3+} excédant 1% at., une seule et unique espèce majoritaire est attendue.

Sur les spectres de fluorescence de la figure I.D.13, normalisés par rapport à l'intensité de la raie γ_1 , on constate que lorsque la concentration en Yb^{3+} augmente, l'intensité relative de la raie γ_7 évolue différemment de celle de γ_1 . On peut donc conclure que γ_1 et γ_7 sont associées à deux espèces différentes.



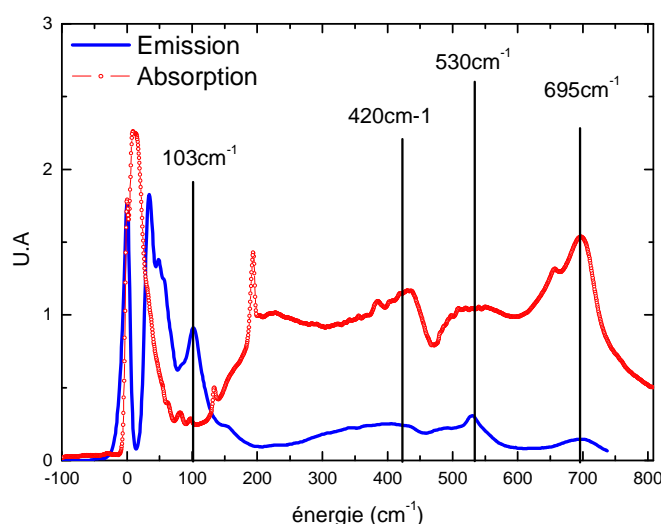
**Figure I.D.13 : Spectres de fluorescence à basse température (7K)
normalisés sur la raie γ_1 (T=7K)**

Nous allons à présent observer, que cette raie γ_7 peut être associée à une raie vibrationnelle potentielle.

Le dispositif utilisé pour la réalisation de spectres Raman ne permettait pas de par sa résolution d'observer les raies vibrationnelles localisées autour de 100 cm^{-1} . Cependant, à l'aide d'une méthode consistant à replier les spectres de fluorescence et d'émission sur la ZL, les raies vibrationnelles potentielles peuvent être déduites. Les raies en coïncidence sur les deux spectres peuvent être en effet, associées à des modes de vibration potentiels [Haumesser2000].

Nous avons alors réalisé des mesures de fluorescence et d'absorption sur un cristal de CaF_2 dopé 2%at. en ions Yb^{3+} , puis nous avons replié les spectres sur la zéro line en la considérant de part les résultats présents dans la littérature située à 10190cm^{-1} [Voron'Ko1969].

De cette manière, 4 raies en coïncidence sur les spectres de transmission et de fluorescence, situées à 103 , 420 , 530 et 695cm^{-1} sont observables (fig. I.D.14). Ces raies sont presque toutes en accord avec celles obtenues à l'aide des spectres Raman, la première raie à 103cm^{-1} , n'avait cependant pas pu être observée à partir des mesures Raman à cause du manque de résolution pour les basses énergies. La raie γ_7 étant située à 100cm^{-1} de la raie γ_1 , il est donc très probable qu'elle soit en fait un mode de vibration combiné à la zéro line.



**Figure I.D.14 : Spectres de fluorescence et d'absorption repliés
(C=2%at. T=7K)**

On peut dès à présent faire un bilan concernant les raies de fluorescence caractéristiques des agrégats. Les spectres de fluorescence réalisés à basse température sur des cristaux peu dopés en ions terres rares ont conduit à l'observation de 7 raies. Par analogie avec la littérature, la raie γ_1 a été associée aux sites mettant en jeu des agrégats. La raie γ_7 correspond probablement à un mode local de vibration. Etant donné que les raies γ_4 , γ_5 et γ_6 évoluent de la même façon que la raie γ_1 , nous avons conclu qu'elles étaient caractéristiques des agrégats. Les raies γ_2 et γ_3 n'ont pas pu être attribuées à un type de site. Il se peut qu'elles correspondent à des impuretés telles de l'erbium ou bien à des modes de vibrations locaux.

Cette étude de fluorescence nous a permis de constater l'importance du choix de la concentration des cristaux à étudier, puisque lorsque la concentration en terre rare augmente, nous assistons à l'élargissement des bandes de fluorescence ainsi qu'à l'apparition de nouvelles contributions. Précédemment nous avons remarqué que les cristaux admettaient des traces de Tm^{3+} et d' Er^{3+} et lorsque la concentration en dopants augmente, la probabilité de transférer de l'énergie vers ces autres terres rares devient élevée. L'erbium a des raies d'émission autour de $1\mu\text{m}$ qui peuvent alors venir compliquer la spectroscopie sélective de l'ytterbium.

L'effet d'élargissement des spectres en fonction de la concentration peut être observé sur la figure I.D.13. Lorsque le taux de dopage augmente, les intensités des raies γ_8 , γ_9 et γ_{10} évoluent alors que les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité de la raie γ_1 . Il est très probable que γ_8 , γ_9 soient des modes de vibrations puisque leur écart en énergie avec la zéro line, correspond respectivement à l'énergie des modes de vibrations Π_4 et Π_2 (tab. I.D.1).

La bande large autour de 10140cm^{-1} , ne nous a pas permis de réaliser une étude de spectroscopie sélective (fig. I.D.12). Nous ne pouvons, par conséquent, pas observer les durées de vie ni même les chemins d'excitation de chacune des trois raies γ_4 , γ_5 et γ_6 . Ne voyant aucune autre contribution apparaître sur les spectres de fluorescence, nous les avons par conséquent toutes associées aux agrégats. Les différentes raies observées en fluorescence ainsi que leur interprétation sont reportées dans le tableau I.D.3.

	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6	γ_7	γ_8	γ_9	γ_{10}
Position (cm^{-1})	10190	10159	10152	10143	10139	10131	10080	9666	9501	10040
Attribution	$5 \rightarrow 1$?	?	$5 \rightarrow 2$	$5 \rightarrow 3$	$5 \rightarrow 4$	Vib.	Vib.	Vib.	?

Tableau I.D.3 : Position des raies observées en fluorescence

D.2.3. Caractérisation des sous niveaux Stark du multiplet $^2\text{F}_{5/2}$

A partir de deux cristaux dopés 0.05% et 0.115% at. en ions Yb^{3+} , des spectres d'excitation ont été mesurés. Pour cela, nous avons balayé la longueur d'onde d'excitation en observant la fluorescence de la bande située autour de 10140cm^{-1} attribuée aux agrégats.

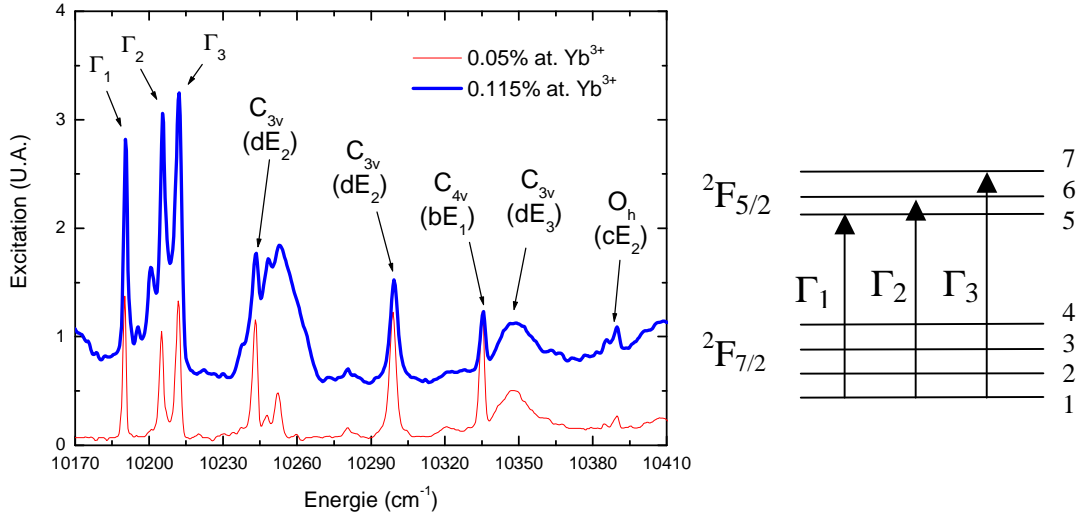


Figure I. D.15 : Spectres d'excitation caractéristiques de l'espèce présente à forte concentration (C=0.05% et 0.115% at. en Yb^{3+})

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	dE ₁	dE ₂	dE ₃	bE ₁	cE ₂
Position (cm^{-1})	10190	10205	10212	10332	10297	10346	10332	10384
Attribution	$1 \rightarrow 5$	$1 \rightarrow 6$	$1 \rightarrow 7$	C_{3v}	C_{3v}	C_{3v}	C_{4v}	O_h

Tableau I.D.4 : Position des raies observées sur les spectres d'excitation

Les spectres d'excitation sont caractérisés par un grand nombre de contributions que nous avons pu attribuer pour la majeure partie d'entre elles à des transitions d'absorption associées aux sites isolés. Lorsque la concentration augmente, pour une concentration transitoire les ions isolés côtoient les agrégats d'ytterbium, ainsi vu la proximité des différents sites, associé au fait qu'il y a un nombre élevé de modes de vibration, entraîne que même pour des faibles taux de dopages, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, on observe la fluorescence des agrégats.

Les deux spectres admettent trois raies communes apparaissant quasiment dans les mêmes proportions. A partir de ces raies d'excitation Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 , nous avons entrepris des mesures de fluorescence qui nous ont conduit à corréliser ces trois raies et à les associer ainsi à un même site. La raie Γ_1 est située en coïncidence avec la raie γ_1 , ces deux raies correspondent donc à la zéro line des agrégats [Voron'Ko1969] [Ito2004].

Nous avons pu observer, à basse température, 3 raies d'excitation et 4 raies de fluorescence, par conséquent la levée de dégénérescence des sous niveaux Stark des agrégats sous l'effet du champ du cristallin est totale. A présent, l'interprétation que nous venons de réaliser va être discutée. Il est difficile de pouvoir affirmer que les trois raies de fluorescence sont associées à un même centre, cependant, nous allons voir que l'interprétation que nous avons apportée permet de remettre en cause les deux seules études spectroscopiques antérieures.

D.2.4. Bilan

A notre connaissance, deux études spectroscopiques rapportent la position des sous-niveaux électroniques de cette espèce [Voron'Ko1969] [Ito2004]. Cependant, ces deux études ne convergent pas entre elles. Les résultats apportés de par nos mesures donnent une troisième interprétation différente quant à l'éclatement des sous niveaux électroniques des deux multiplets des ions ytterbium trivalents sous la forme d'agrégats.

M. Ito et al. ont mis en évidence le fait que lorsque la concentration en ytterbium augmente, un décalage de la position des raies apparaît. De plus suivant la concentration, des durées de vie différentes ont été mesurées. Cela permet de penser que suivant la concentration en Yb^{3+} , les sites associés aux agrégats diffèrent. D'après ces auteurs, il n'y aurait alors pas une mais des espèces suivant la concentration en ions terres rares.

Au cours de la partie dédiée à l'observation du site majoritaire, nous avons pu contredire cette observation. En effet les spectres d'émission et d'absorption, réalisés à température ambiante sur une gamme étendue de cristaux allant de 0.8 à 25%at., nous ont conduit à conclure qu'il n'y avait bien qu'un type de site majoritaire. Il est de plus difficile de pouvoir observer un décalage des raies d'excitation et de fluorescence lorsque la concentration en terre rare augmente, puisque le couplage des phonons de la matrice avec les électrons de l'ytterbium trivalent, devient de plus en plus important ce qui engendre un

élargissement des bandes de fluorescence et d'absorption, déformant par conséquent les spectres et rendant impossible l'observation spectroscopique d'un décalage.

Afin de pouvoir s'assurer de la validité de leurs résultats, Ito et al. ont réalisé des mesures de déclin de fluorescence, les résultats énoncés sont présentés dans le tableau I.D.5.

Des mesures de déclin de fluorescence ou des mesures de fluorescence en utilisant des portes temporelles (mesures temps long et temps court à la fois), permettent la plupart du temps de discriminer les espèces présentes. Cependant, dans le cas de l'ytterbium trivalent dans le CaF_2 , à forte concentration, les bandes larges ne permettent pas de faire cette discrimination. De plus, les transferts entre terres rares sont importants et même en utilisant des poudres il est difficile de pouvoir déterminer le temps de vie radiatif [Auzel1973].

λ (nm)	968.5	980.5	985	987	991.5	1024	1034.5	1051.5
Energie (cm^{-1})	10325	10199	10152	10132	10086	9766	9666	9510
Ddv (ms)	2.21	1.97	2.06	2.05	1.95	1.95	1.96	1.97
Site	C_{4v}	$5 \rightarrow 1$?	?	$5 \rightarrow 2$	Vib.	$5 \rightarrow 3$	$5 \rightarrow 4$

Tableau I.D.5 : Durées de vie et attribution des niveaux d'énergie [Ito2004]

Les raies situées à 985 et 987nm (tab. I.D.5) ont des durées de vie très proches de celle associée aux agrégats. Cette faible différence, peut être associée aux incertitudes de mesure, ainsi qu'à des transferts entre les terres rares, mais ne permet pas d'affirmer la validité de l'attribution des autres raies. Une preuve que les transferts vont perturber les mesures spectroscopiques, est que l'on peut observer dans le tableau I.D.5, une durée de vie de 2.21ms pour les sites de symétrie tétragonale, alors que dans la partie précédente, une durée de vie de 8ms a pu être associée à ce type de sites (C.4.2).

Nous avons porté sur la figure I.D.16, les diagrammes des niveaux d'énergie relatés par M. Ito et al. et Voron'Ko et al.

Nos résultats sont plus proches de ceux énoncés par Yu. K. Voron'Ko et al. que de ceux présentés par M. Ito et al. Les deux études antérieures sont cependant en quasi-accord concernant la position de la ZL des agrégats. Les résultats des expériences de spectroscopie sélective que nous avons effectuées, conduisent à de nouvelles valeurs de l'éclatement des multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ des agrégats d'ytterbium.

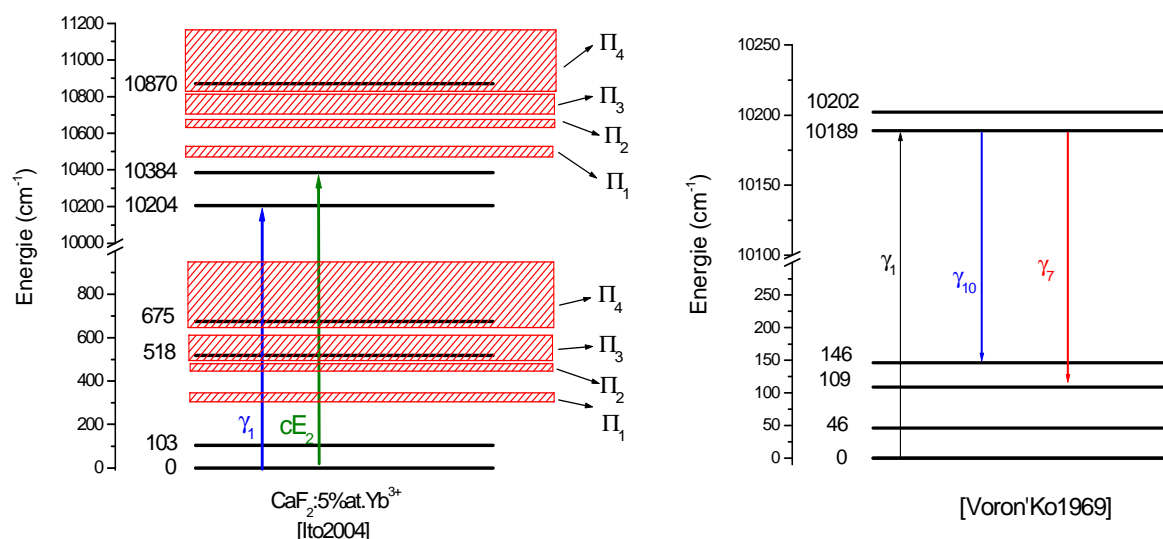


Figure I.D.16 : Diagrammes des niveaux d'énergie relatés dans la littérature

	Niveau	Ito			Voron'Ko	Notre
	Electronique		[Ito2004]		[Voron'Ko1969]	étude
		0.5%mol.	5%mol.	30%mol.	>0.455% at	
$^2F_{5/2}$	7	10881 ^{a)}	10870 ^{a)}	10837 ^{a)}	-	10212
	6	10390 ^{b)}	10384 ^{b)}	10379 ^{b)}	10202	10205
	5	10199	10204	10230	10189	10190
				10246		
$^2F_{7/2}$	4	689 ^{a)}	675 ^{a)}	593 ^{a)}	146 ^{a)}	59
	3	532 ^{a)}	518 ^{a)}	462 ^{a)}	109 ^{a)}	51
	2	113	103	88	46	47
	1	0	0	0	0	0

a) Raies vibrationnelles potentielles b) Raie associée aux sites de symétrie cubique

Tableau I.D.6 : Niveaux d'énergie présents dans la littérature et déterminés lors de nos expériences

Partant de la position des raies vibrationnelles déterminées précédemment grâce aux mesures de spectres Raman, nous avons porté sur la figure I.D.14, les raies vibrationnelles associées aux premiers sous-niveaux des multiplets excités et fondamentaux.

On peut y observer, que les deux derniers sous-niveaux du multiplet $^2\text{F}_{7/2}$ ainsi que le dernier sous-niveau du multiplet $^2\text{F}_{5/2}$, proposés par M. Ito et al., peuvent être associées à des modes de vibration. Il apparaît de plus que le deuxième sous-niveau électronique du multiplet $^2\text{F}_{5/2}$ situé à 10384cm^{-1} , correspond précisément à la transition cE_2 associée aux ions isolés répartis sous la forme de site de symétrie O_h (fig. I.C.4). Etant donné que lorsque la concentration en terre rare augmente les sites de symétrie cubique sont toujours présents, il est très probable que cette transition soit caractéristique non pas des agrégats mais des sites cubiques.

Concernant l'interprétation de Yu. K. Voron'Ko et al., on peut observer un bon accord avec nos résultats quant à l'éclatement des multiplets. Les niveaux électroniques 3 et 4 sont en désaccord avec nos résultats, néanmoins, notre étude spectroscopique a permis de les associer à des raies vibrationnelles potentielles (fig. I.D.16).

Notre étude a permis de compléter les deux seules études spectroscopiques relatées dans la littérature sur les agrégats d'ions Yb^{3+} dans la matrice de CaF_2 . Cependant, il est difficile de pouvoir affirmer nos résultats puisque les bandes larges d'émission ne permettent pas de pouvoir réaliser des mesures résolues en temps ou bien des mesures en température. La validité de nos résultats peut être discutée puisque par exemple, la raie γ_5 présente en fluorescence à 10139cm^{-1} , est localisée à la même position que la raie dF_1 associée au site de symétrie trigonale. Nous avons cependant pu constater que son intensité évoluait de la même façon que les autres raies associées aux agrégats et lorsque la concentration augmente, elle ne disparaît pas. Il se peut que ces deux sites admettent une raie en coïncidence. Le quatrième sous-niveau électronique du multiplet fondamental peut aussi être discutable puisque ce dernier pourrait d'après une étude réalisée par Leniec et al., être associé à un mode de vibration local situé à 64cm^{-1} [Leniec2005]. Néanmoins, nous n'avons pas pu dissocier cette raie des agrégats.

A partir de la position des sous-niveaux électroniques associés aux agrégats, la position des barycentres des multiplets $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ a pu être déterminée et est reportée sur la figure I.D.17. Le point associé aux agrégats d'ytterbium dans la fluorine, s'ajuste sur la droite des barycentres, ce qui permet de valider notre attribution.

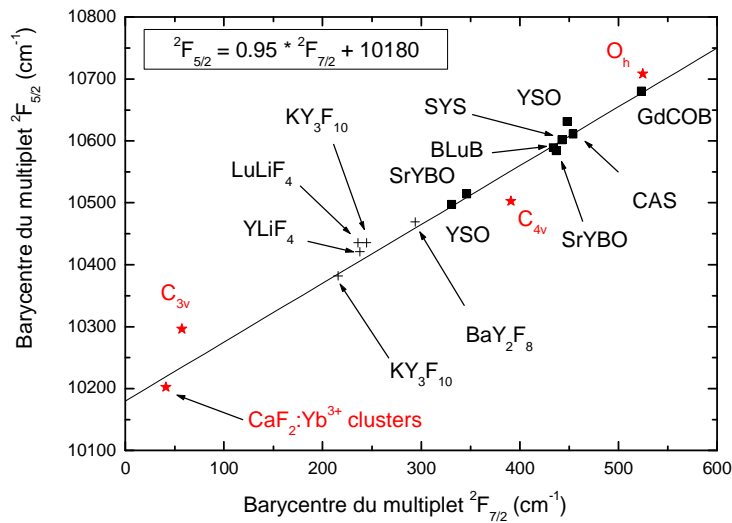


Figure I.D.17 : Graphe des barycentres

Il est à noter encore que la spectroscopie des agrégats dans le CaF_2 est complexe. Ajouté au fait que lorsque la concentration augmente, il y a présence de raies vibrationnelles, la distance entre les ions diminue, ce qui favorise les transferts non radiatifs ou radiatifs vers des impuretés compliquant la spectroscopie. Précédemment, nous avons pu observer la présence d'impuretés telle l'erbium, ces ions sous la forme de sites isolés, admettent malheureusement des transitions localisées autour de $1\mu\text{m}$.

E. Conclusion et Bilan

Au fil de cette étude spectroscopique, la mise en évidence des sites isolés ainsi que des agrégats d'ytterbium trivalents a été réalisée. Bien que depuis le début du siècle dernier, la fluorine dopée Yb^{3+} a fait l'objet d'une quantité importante d'études, les moyens mis en jeu n'avaient jusqu'à présent pas permis de caractériser spectroscopiquement toutes les transitions associées aux sites mettant en jeu des ions ytterbium trivalents.

A l'aide des moyens actuels de caractérisation spectroscopique, c'est à dire à partir de mesures en température, avec un photomultiplicateur centré autour de $1\mu\text{m}$ et un laser $\text{Sa}:\text{Ti}$ servant à l'excitation sélective, la caractérisation de l'ytterbium trivalent dans la matrice de CaF_2 a pu être effectuée. Malgré les avancées technologiques, cette étude s'est trouvée compliquée à cause entre autre de la présence d'impuretés, même en faible quantité, venant troubler nos mesures (erbium, thulium...). Les résultats antérieurs présentaient des lacunes qui peuvent s'expliquer par les moyens expérimentaux mis en jeu, mais aussi par la qualité des cristaux. Il semble que ces derniers présentaient de l'oxygène qui comme nous avons pu le voir, viennent s'incorporer dans la matrice de CaF_2 et former avec les ions Yb^{3+} différents types de sites de symétrie C_{3v} .

L'ion ytterbium pourrait sembler facile à caractériser vu sa simple structure composée de seulement deux niveaux d'énergie, cependant, le faible nombre de transitions présentes, entraîne l'impossibilité d'utiliser les calculs usuels permettant de façon théorique la détermination des paramètres du champ cristallin et des niveaux d'énergie.

Pour la première fois à notre connaissance, nous avons réussi à caractériser spectroscopiquement toutes les transitions associées aux sites de symétrie cubique et tétragonale. Un troisième type de site a pu être observé à basse concentration. A l'aide des calculs du champ cristallin et en observant son comportement en fonction du taux de dopage en ions ytterbium trivalents, ce site a pu être associé aux sites de symétrie trigonale impliquant un ion fluor assurant la compensation de charge. Ce site mettant en jeu un ion ytterbium trivalent, avait été mis en évidence par U. Ranon et al. dans les matrices des SrF_2 et BaF_2 [Ranon1964], mais n'avait à notre connaissance jamais été observé dans la matrice de CaF_2 .

Au cours de la partie consacrée à la spectroscopie des agrégats d' Yb^{3+} , nous avons pu remettre en cause la validité des deux seules études spectroscopique antérieures. La

spectroscopie des ces sites est assez complexe, à cause du nombre de modes de vibration élevé. Les raies en émission sont larges et ne permettent pas de mesurer les durées de vie. Néanmoins, ces mesures, nous ont permis de pouvoir déterminer un jeu de raie potentiellement attribuable aux agrégats. Il est bien évidemment difficile de mener une étude spectroscopique de la sorte sans pouvoir utiliser les moyens usuels de discrimination, c'est à dire mesures de durées de vie et mesures d'excitation sélective, l'attribution réalisée correspond donc à l'interprétation qui nous semble être la plus juste. La discussion a permis de montrer que les études antérieures réalisées par Yu.K. Voron'Ko et al. [Voron'Ko1969] et M. Ito et al. [Ito2004] étaient très discutables et que des calculs de champ cristallin doivent être effectués pour valider notre interprétation.

Annexe I. Bilan des études des ions Yb^{3+} isolés dans la matrice de CaF_2

Date	Réf.	$\text{C}_{3v} (\text{cm}^{-1})$	$\text{C}_{4v} (\text{cm}^{-1})$	Cubique (cm^{-1})	Autres raies (cm^{-1})	Méthode
1960	[Low1960]			Premier sous-niveau excité à $\sim 10300\text{cm}^{-1}$	11013 8084	EPR et spectres optiques
1964	[Ranon1964]	Mise en évidence des sites de symétrie C_{3v} mettant en jeu un ion F^- et un ion Yb^{3+}	Première observation			EPR
1964	[Weber1964]			10240 10870 Eclatement de 800cm^{-1} et de 630cm^{-1} pour les multiplets $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$		EPR + calculs du champ cristallin
1967	[Kirton1967]	$\text{T}_1 : 10188$ $\text{T}_2 : 10995$ et 10257	10325	962.98 / 10384	R_1 ou R_2 10987 R_1 ou R_2 10271 R_1 10241 R_5 10377	EPR
1969	[Kirton1969]	$\text{T}_1 : 10188$ $\text{T}_2 : 10257$	10325	962.98 / 10384	R_1 10271 R_2 10241 R_5 10377	Effet Zeeman

Date	Réf.	$\text{C}_{3v} (\text{cm}^{-1})$	$\text{C}_{4v} (\text{cm}^{-1})$	Cubique (cm^{-1})	Autres raies (cm^{-1})	Méthode
1969	[Voron'Ko1969]		10325	10846 10383 9737 9818	10203 10190 10156 10142 10080 10043	Spectres optiques
1969	[Baker1969]			10800 10384* 9804 9780		Endor * Mesures spectroscopiques
1970	[Baker1970]		10630 10400 10325 10161 9890 9885			ENDOR
1975	[Baker1975]	T_1 : 10712, 10378, 10208*, 10128*, 9883, 9627 et T_2 : 11421, 10995*, 10268*, 9878, 9140, 8992.		10845* 10384* 9737 9737* 9700*		Modèle théorique et *Mesures

Chapitre 1 : Etude spectroscopique du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$

Date	Réf.	$\text{C}_{3v} (\text{cm}^{-1})$	$\text{C}_{4v} (\text{cm}^{-1})$	Cubique (cm^{-1})	Autres raies (cm^{-1})	Méthode
2003	[Falin2003]	T_2 : 11206, 10995, 10257, 9647, 9300, 9026				EPR Mesures spectroscopiques
	Notre interprétation	dE_3 10346 dE_2 10297 dE_1 10245 dF_3 10203 dF_2 10163 dF_1 10139	bE_1 10332 bE_2 10410 bE_3 10766 bF_1 9744 bF_2 9812 bF_3 9876	cE_1 10860 cE_2 10384 cF_1 9600 cF_2 9735 cF_3 10384	Sites C_{2v} : χE_2 10857 χE_1 10832 χF_1 10389 χF_2 9787 χF_3 9749 χF_4 9726	Mesures spectroscopiques

Annexe II : Calcul du champ cristallin et loi des barycentres

Les terres rares – généralités

Le champ cristallin correspond aux forces électrostatiques exercées sur les électrons de la couche 4f de la terre rare par les ions qui l'entourent.

Cette couche électronique 4f étant écrantée par les couches externes 5s et 5p, l'ion terre rare trivalent ressent peu l'effet du champ cristallin. Par conséquent il peut être traité comme une perturbation du Hamiltonien de l'ion libre.

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{Champ cristallin}}$$

Equation 1

Les calculs du champ cristallin étant complexes, des approximations sont nécessaires. Le problème peut être traité à l'aide du modèle de charges ponctuelles, décrit en 1989 par B. Henderson [Henderson1989]. Ainsi, chaque ion entourant l'ion dopant est assimilé à une charge ponctuelle, créant un champ électrostatique responsable de la levée partielle ou totale de la dégénérescence des niveaux de la structure fine de l'ion terre rare. Ce modèle ne tient pas compte de l'extension spatiale de la densité de charges des ligands, ni du recouvrement des fonctions d'onde des électrons 4f avec les ligands [Renard2005].

Le champ cristallin correspond à la somme des interactions électrostatiques exercées par la matrice sur les électrons de la couche 4f de la terre rare considérée.

$$H_{\text{Champ cristallin}} = \sum_i (-e) \cdot \Phi(\vec{r}_i)$$

Equation 2

La somme est effectuée sur tous les électrons de la couche 4f et $\Phi(\vec{r}_i)$ correspond au potentiel électrostatique au point r_i , créé par l'ensemble des charges ponctuelles avoisinantes. Au point (r, θ, ϕ) , ce potentiel électrostatique exercé par l'ensemble des charges ponctuelles s'écrit de la manière suivante :

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \frac{q_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}|} \quad \text{Equation 3}$$

$q_l = -Z_l \cdot e$ correspond à la charge du $l^{\text{ième}}$ ion à la position \vec{R}_l dans le réseau cristallin.

A partir de ces deux équations, le Hamiltonien du champ cristallin peut être décrit de la manière suivante :

$$H_{\text{Champ cristallin}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_l \frac{Z_l \cdot e^2}{|\vec{R}_l - \vec{r}|} \quad \text{Equation 4}$$

Il peut aussi s'exprimer sur la base des harmoniques sphériques :

$$H_{\text{Champ cristallin}} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad \text{Equation 5}$$

$(C_q^k)_i = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k(\theta_i, \varphi_i)$ est associé aux composantes de l'opérateur tensoriel $C^{(k)}$ dans la base des harmoniques $Y_q^k(\theta_i, \varphi_i)$. B_q^k correspond aux paramètres du champ cristallin. Dans le cas du modèle des charges ponctuelles, il prend la forme suivante :

$$B_q^k = A_q^k \langle r^k \rangle \quad \text{Equation 6}$$

où $\langle r^k \rangle$ représente les intégrales radiales électroniques ne dépendant que de l'ion dopant. A_q^k représente quant à lui, les composantes du champ cristallin qui vont bien évidemment varier suivant la symétrie des sites considérés.

Nous allons à présent introduire le cas particulier de l'ion ytterbium trivalent.

Cas de l'ion ytterbium trivalent

La description du champ cristallin, nécessite la connaissance d'un grand nombre de paramètres. L'ion ytterbium trivalent ne présentant au maximum que 7 sous niveaux électroniques, il est par conséquent impossible à l'aide des méthodes habituelles, de calculer

les paramètres du champ cristallin qui lui sont associés [Haumesser2000] [Renard2005]. Des méthodes permettent cependant comme nous allons le voir, de contourner ce problème.

❖ *Détermination des paramètres B_q^k de l' Yb^{3+} dans la matrice de CaF_2*

Pour une matrice donnée, la force du champ cristallin varie d'un ion lanthane à un autre [Haumesser2000]. Cependant le fait de remplacer une terre rare par une autre dans la matrice considérée, va très peu perturber l'environnement du site d'accueil. Connaissant, les intégrales radiales du thulium ou de l'erbium ou d'une quelconque terre rare pour une symétrie et une matrice données, on peut estimer à l'aide d'un simple produit en croix les valeurs des paramètres du champ cristallin associés à l'ion ytterbium trivalent.

$$B_q^k(\text{Yb}^{3+}) = \alpha_k B_q^k(\text{Tm}^{3+} \text{ ou } \text{Er}^{3+}) \quad \text{Equation 7}$$

α_k correspond au facteur de proportionnalité reliant les paramètres du champ cristallin associés aux ions thulium ou erbium et ytterbium trivalent.

Ce facteur est en fait, le rapport des intégrales radiales :

$$\alpha_k = \frac{\langle r^k \rangle(\text{Yb}^{3+})}{\langle r^k \rangle(\text{Tm}^{3+} \text{ ou } \text{Er}^{3+})} \quad \text{Equation 8}$$

Si l'on considère l'ion thulium trivalent, pour $k=2, 4, 6$, α_k prend les valeurs présentées dans le tableau 1.

k	2	4	6
α_k	1.0090	0.9716	0.9451

Tableau 1 : Rapport des intégrales radiales reliant le Tm^{3+} et l' Yb^{3+} dans la matrice de CaF_2 [Morisson1982]

Partant de ces paramètres de champ cristallin, les positions des sous niveaux électroniques de la terre rare étudiée, vont pouvoir alors être déterminés à l'aide de programmes informatiques.

Les positions en énergie des sous niveaux électroniques des deux multiplets de l'ytterbium trivalent pourront être validées à l'aide de la loi des barycentres.

❖ *Loi des barycentres*

Lors de l'insertion d'un ion lanthane dans une matrice donnée, au premier ordre, la séparation énergétique de ses multiplets, est déterminée par le couplage spin-orbite. Ce couplage entraîne deux effets. Le premier est une modification de la constante de couplage spin-orbite et le second correspondant au mélange d'états issus des termes $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$, communément appelé j-mixing.

L'écart d'énergie séparant les deux multiplets de l'ion Yb^{3+} étant élevé, le j-mixing peut être négligé. La modification de la constante de couplage étant très faible, l'écart d'énergie entre les barycentres des multiplets $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ se trouve constant d'une matrice à une autre et égal à celui observé pour l'ion libre. Pour différentes matrices, les barycentres des multiplets de l'ytterbium doivent s'aligner sur une droite de pente égale à 1 [Antic-Fidancev2000].

Pour de plus amples informations, le lecteur pourra se reporter à deux thèses, celle de P.-H. Haumesser [Haumesser2000] et celle de S. Renard [Renard2005].

Références du chapitre 1

[Antic-Fidancev2000] E. Antic-Fidancev, « Simple way to test the validity of $^{2S+1}L_j$ barycenters of rare earth ions (e.g. $4f^2$, $4f^3$ and $4f^6$ configurations) », J. of All. And Comp. **300-301**, 2-10, (2000).

[Auzel1973] F. Auzel, D. Pecile, (1973) **C.R. Acad. Sc. Paris** **277** Série B, 155.

[Baker1969] J.M. Baker, W.B.J. Blake, G.M. Copland, « Endor of $^{171}\text{Yb}^{3+}$ and $^{173}\text{Yb}^{3+}$ on cubic sites in calcium fluoride », Proc. Roy. Soc. A. **309**, 119-139, (1969).

[Baker1970] J. M. Baker and W. B. J. Blake, « Endor of Yb^{3+} on tetragonal sites in calcium fluoride: determination of the crystal field parameters », Proc. Roy. Soc. Lond. A **316**, 63-80, (1970).

[Baker1975] J. M. Baker and E. R. Davies, « Centres of Yb^{3+} in CaF_2 with C_{3v} symmetry: 1. Crystal fields and groundstate wavefunctions », J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 1870-1883, (1975).

[Bensalah2004] A. Bensalah, « Caractérisation spectroscopique et potentialité laser proche infrarouge de l'ion Yb^{3+} dans les monocristaux massifs de fluorures YLiF_4 , LuLiF_4 , BaY_2F_8 et KY_3F_{10} tirés par la méthode Czochralski », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2004)

[Bevan1988] D.J.M. Bevan, M. J.C. McCall, S. E. Ness, M. R. Taylors, « Cuboctahedral anion clusters in fluorite-related superstructures: the structure of Ca^2YbF_7 . Part 2 », Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **25**, 517-526, (1988).

[Bierig1963] R.W. Bierig, M.J. Weber, « Paramagnetic Resonance of Dysprosium in Cubic and Axial Fields in CaF_2 », Phys. Rev. **132** (1), 164-167, (1963).

[Bierig1964] R.W. Bierig, M.J. Weber, S.I. Warshaw, « *Paramagnetic Resonance and Relaxation of Trivalent Rare-Earth Ions in Calcium Fluoride. I. Spin-Lattice Relaxation* », Phys. Rev. **134** (6A), 1504-1516, (1964).

[Booth1978] R.J. Booth, M.R. Mustafa, B.R. McGarvey, « *Clustering and defect structure of CaF_2 crystals doped with YbF_3 and ErF_3 as determined by ^{19}F nuclear magnetic resonance* », Phy. Rev. B **17** (11), 4150-4159 (1978)

[Booth1980] R.J. Booth, B.R. McGarvey, « *^{19}F NMR studies of CaF_2 crystals doped with NdF_3 , EuF_3 , DyF_3 , HoF_3 or TmF_3* », Phys. Rev. B **21** (4), 1627-1635, (1980).

[Catlow1984] C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney, « *Direct observations of the dopant environment in fluorites using EXAFS* », Nature **313**, 601-604, (1984).

[Chambers1971] D.N. Chambers, R.C. Newman, « *The localized vibrations of hydride ions paired with rare-earth impurities in calcium fluoride* », J. Phys. C: Solid. St. Phys. **4**, 517-536, (1971).

[Choh1977] S. H. Choh, « *Point-charge approximation of tetragonal Yb^{3+} and Ce^{3+} centres in CaF_2* », J. Phys. C.: Solid State Phys. **10**, 1413-1418, (1977).

[Corish1982] J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong, « *Defect aggregation in anion-excess fluorites. Dopant monomers and dimers* », Phys. Rev. **25** (10), 6425-6438, (1982).

[Falin2003] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin, H. Bill, D. Lovy, « *EPR and optical spectroscopy of Yb^{3+} ions in CaF_2 and SrF_2* », Journal of luminescence **102-103**, 239-242, (2003).

[Henderson1989] B. Henderson et G.F. Imbush, « *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* », Oxford Science Publications, (1989).

[Humphreys1904] W.J. Humphreys, « *On the presence of Yttrium and Ytterbium in Fluor-Spar* », University of Virginia, (1904).

[Haumesser2000] Paul-Henri Haumesser, « *Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'ytterbium* », thèse de doctorat (2000).

[Haumesser2001] Paul-Henri Haumesser, « *Spectroscopic and crystal-field analysis of new Yb-doped laser materials* », J. of Phys.: Condens. Matter **13**, 5427-5447, (2001).

[Hayes1974] W. Hayes, « *Crystal with the Fluorite Structure -Electronic, Vibrational, and Defect Properties* », The International series of monographs on physics, Clarendon Press. Oxford, (1974).

[Ito2004] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda, G. Boulon, « *Crystal growth, Yb^{3+} spectroscopy, concentration quenching analysis and potentiality of laser emission in $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$* », J. Phys.: Condens. Matter **16**, 1501-1521, (2004).

[KazanskI2005] S.A. KazanskI, A.I. Ryskin, A.E. Nikiforov, A. Yu. Zaharov, M. Yu. Ougrumov, G.S. Shakurov, « *EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites* », Phys. Rev. B **72**, 1-10, (2005).

[Kirton1967] J. Kirton and S. D. McLaughlan, « *Correlation of electron paramagnetic resonance and optical-absorption spectra of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$* », Phys. Rev. **155** (2), 279-284, (1967).

[Kirton1969] J. Kirton and A. M. White, « *Zeeman Effect in the Absorption Spectra of Trivalent Ytterbium Ions in Different Symetries in Calcium Fluoride* », Phys. Rev. **178** (2), 543-547, (1969).

[Krupke2000] W.F. Krupke, « *Ytterbium solid-state lasers. The first decade* », Selected. Topics in Quantum El., IEEE **6** (6), 1287-1296, (2000).

- [Lacovara1991] P. Lacovara, H.K. Choi, C.A. Wang, R.L. Aggarwal, T.Y. Fan, « *Room-temperature diode pumped Yb:YAG laser* », Opt. Lett. **16** (14), 1089, (1991).
- [Leniec2005] G. Leniec, S.M. Kaczmarek, G. Boulon, « *EPR and optical properties of $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ single crystals* », Proc. of SPIE 5958, 531-540, (2005).
- [Low1960] W. Low, « *Paramagnetic and Optical Spectra of Ytterbium in the Cubic Field of Calcium Fluoride* », Phys. Rev. **118** (6), 1608-1609, (1960).
- [Low1962] W. Low, « *Absorption Spectrum of Ytterbium in Single Crystal of Calcium Fluoride* », J. of Chem. Phys. **37** (1), 30-33, (1962).
- [Low1968] W. Low, « *Evidence for polarization effects from optical and E.S.R. spectra of Yb^{3+} in the cubic crystal field of CaF_2* », Phys. Lett. **26A** (6), 234, (1968).
- [McLaughlan1965] S.D. McLaughlan, R.C. Newman, « *Paramagnetic resonance from ytterbium hydrogen pairs in calcium fluoride* », Phys. Lett. **19** (7), 552-554, (1965).
- [McLaughlan1966] S.D. McLaughlan, P.A. Forrester, A.F. Fray, « *Orthorhombic Electron-Spin-Resonance Spectra of Yb_{3+} Ions in CaF_2* », Phys. Rev. **146**, 344-349, (1966).
- [McLaughlan1967] S.D. McLaughlan, « *Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent-Rare-Earth-Monovalent-Alkaline-Earth Ion Pairs in CaF_2* », Phys. Rev. **160** (2), 287-289, (1967).
- [Morisson1982] C.A. Morisson, R.P. Leavitt, K.A. Gischneider, Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook Physics Chemistry and Rare Earths*, North-Holland, 463-692 (Chapitre 46), (1982).
- [Moulton1986] P.F. Moulton, « *Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$* », J. Opt. Soc. Am. B **3** (1), 125-133, (1986).
- [Mujaji1999] Marjorie Mujaji, J. D. Comins, « *Site-selective spectroscopy of the Ho^{3+} dimer centers in CaF_2 and SrF_2 crystals* », Phys. Rev. B **59**, 6092, (1999).

[Nakazawa1970] E. Nakazawa, S. Shionoya, « *Cooperative Luminescence in YbPO_4* », Phys. Rev. Lett. **25** (25), 1710-1712, (1970).

[Ness1988] S. E. Ness, D.J.M. Bevan, H.J. Rossell, « *Cuboctahedral anion clusters in fluorite-related superstructures: the structure of Ca_2YbF_7 . Part 1* », Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **25**, 509-516, (1988).

[Ramirez2006] M.O. Ramirez, L.E. Bausa, E. Cavalli, E. Bovero, « *Optical Spectroscopy of Yb^{3+} -doped $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ garnet crystal* », J. of Appl. Phys. **99**, 2006.

[Ranon1963] U. Ranon, W. Low, « *Electron Spin Resonance of Er^{3+} in CaF_2* », Phys. Rev. **132** (4), 1609-1610, (1963).

[Ranon1964] U. Ranon, A. Yaniv, « *Charge compensation by interstitial F- ions in rare-earth-doped SrF_2 and BaF_2* », Phys. Lett. **9** (1), 17-19, (1964).

[Ranon1966] U. Ranon, J. S. Hyde, « *Electron-Nuclear-Double-Resonance and Electron-Paramagnetic-Resonance Analysis of the Ytterbium-Fluorine Superhyperfine Interaction in $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$* », Phys. Rev. **141**, (1), 259-270, (1966).

[Renard2005] S. Renard, « *Synthèse, spectroscopie sélective et fonctionnement laser de $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ sous forme massive et en couches minces* », Thèse de doctorat, (2005).

[Stockbarger1949] D.C. Stockbarger, « *Artificial Fluorite* », J. of. the Opt. Soc. of Am. **39** (9), 731-740, (1949).

[Strickland1997] N.M. Strickland and G. D. Jones, « *Site-selective spectroscopy of Tm^{3+} centers in CaF_2 : Tm^{3+}* », Phys. Rev. B **56**, 10916-10929, (1997).

[Su2005] L. Su, J. Xu, H. Li, L. Wen, Y. Zhu, Z. Zhao, Y. Dong, G. Zhou, J. Si, « *Sites structure and spectroscopic properties of Yb-doped and Yb, Na-codoped CaF_2 laser crystals* », Chem. Phys. Lett. **406**, 254-258, (2005).

[Urbain1909] G. Urbain, « *La phosphorescence cathodique des Terres Rares* », Annales de Chimie et de physique, 8ème série, t. XVII, (1909).

[Voron'ko1969] Yu. K. Voron'ko, V. V. Osiko, and I. A. Shcherbakov, « *Optical centers and the interaction of Yb^{3+} Ions in Cubic fluorite crystals* », Soviet Phys. JETP **29** (1), 86-90, (1969).

[Weber1964] M.J. Weber and R. W. Bierig, « *Paramagnetic Resonance and Relaxation of Trivalent Rare-Earth Ions in Calcium Fluoride. I. Resonance Spectra and Crystal Fields* », Phys. Rev. **134** (6A), 1492-1503, (1964).

[Wu1990] M.C. Wu, N.A. Olsson, D. Sivco, A.Y. Cho, « *A 970 nm strained-layer InGaAs/GaAlAs quantum well laser for pumping an erbium-doped optical fiber amplifier* », Appl. Phys. **56** (3), 221-223, (1990).

[Xu2005] L. Su, J. Xu, H. Li, L. Wen, W. Yang, Z. Zhao, J. Si, Y. Dong, G. Zhou, « *Crystal growth and spectroscopic characterization of Yb-doped and Yb, Na-codoped CaF_2 laser crystals by TGT* », J. of Crystal Growth **277**, 264-268, (2005).

[Zang1984] H.Y. Zhang, R.T. Brundage, W.M. Yen, « *Cooperative optical transitions in $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$* », J. of Lum. **31**, 257-259, (1984).

Chapitre II.

Emission laser large bande à 1 μ m à partir de monocristaux dopés Yb³⁺

Chapitre II. Emission laser large bande à 1µm, à partir de monocristaux dopés Yb³⁺

A. Introduction

En 1960, Théodore Maiman obtint pour la première fois l'émission laser au moyen d'un cristal de rubis [Maiman1960], mais il faut cependant attendre, le début des années 80, pour que le développement des lasers solides soit renforcé grâce à l'apparition des premières diodes lasers de pompe [Krupke2000].

Le pompage optique des premiers lasers solides était réalisé à l'aide de lampes qui présentent quelques désavantages, limitant les performances lasers. En particulier l'inefficacité du pompage provient du faible rendement de conversion électrique – optique de la lampe mais aussi du fait que l'excitation n'est pas sélective. Le pompage par lampe entraîne de plus des échauffements importants et par conséquent des effets thermiques. Ajouté à tous ces désavantages, vient se greffer la faible durée de vie des lampes [Langrock2002]. Ces systèmes de pompage sont cependant toujours utilisés, ils sont peu coûteux et permettent de délivrer de fortes énergies optiques en un temps court ce qui est favorable pour la réalisation de lasers en régime déclenché fonctionnant dans le domaine de la nanoseconde.

Dans le courant des années 80, les diodes lasers sont venues concurrencer les lampes. Les premières d'entre elles émettaient autour de 800nm. Par conséquent, elles étaient très adaptées au pompage optique des systèmes lasers dopés Nd³⁺. A titre d'exemple, si l'on souhaite obtenir une puissance lasers de 50W à partir de cristaux de YAG :Nd, une puissance de 2.5kW est nécessaire dans le cas d'un pompage par lampe alors que 400W suffisent dans le cas d'un pompage par diode laser (<http://www.leelaser.com>).

Afin d'améliorer l'efficacité des lasers solides, on assiste au début des années 90, à un engouement pour l'étude des matériaux dopés ytterbium. Pour illustrer ce propos, la figure II.A.1 a été reportée. Nous avons combiné à cette figure, une seconde récapitulant les premiers résultats lasers en régime continu en pompage diode pour différents matériaux actuellement en compétition (fig. II.A.2).

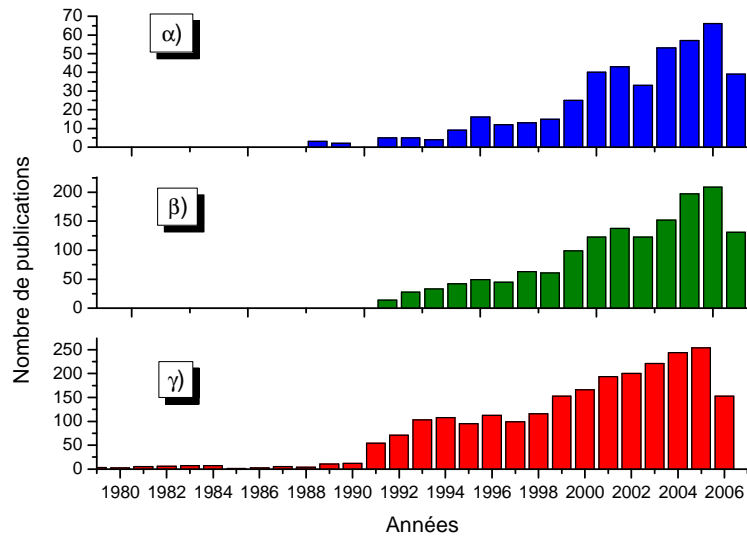


Figure II.A.1 : Nombres de publications portant sur l' Yb^{3+}
 (α) fibres dopées Yb, β) ensemble des lasers Yb, γ) cristaux dopés Yb)
 (ISI Web of KnowledgeSM)

La première matrice laser dopée Yb, pompée par diode, fut le YAG en 1991 [Lacovara1991]. Il s'en suivit une quantité importante d'études lasers qui ont pu avoir lieu grâce aux efforts portés sur le développement des sources de pompage autour de 900 et 980nm.

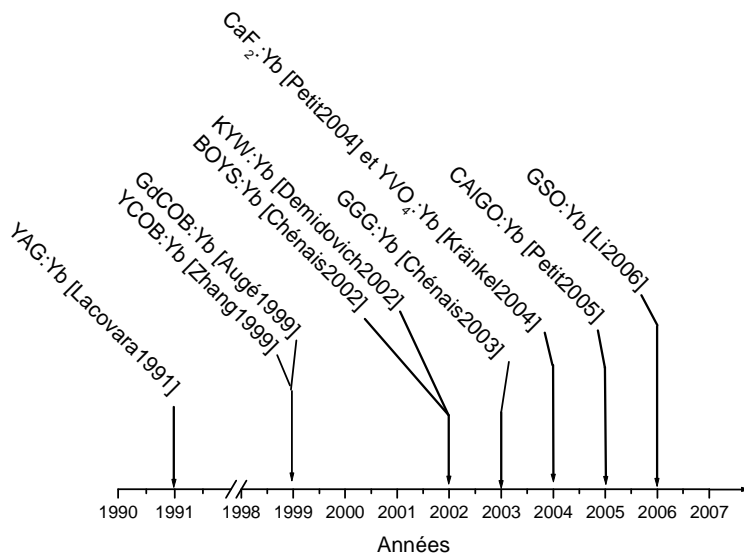


Figure II.A.2 : Résultats lasers continus en pompage diode sur des cristaux massifs

Nous allons à présent aborder dans les paragraphes suivants, les particularités des ions ytterbium trivalents, ainsi que les potentialités lasers de la matrice de CaF₂.

A.1. Particularités lasers des ions Yb³⁺

Les applications technologiques nécessitant la production d'impulsions lasers très énergétiques autour de 1µm, l'utilisation d'un ion terre rare, présentant des durées de vie élevées, était requise.

Les ions Yb³⁺ se sont alors trouvés être les candidats idéaux puisque, quelle que soit la matrice d'accueil (oxyde, fluorure...), ils admettent une durée de vie supérieure à celle des ions néodyme. Afin d'illustrer ce propos, quelques durées de vie reportées dans la littérature sur des matériaux dopés ytterbium et néodyme sont présentées dans le tableau II.A.1. On peut y observer par exemple que la durée de vie de l'ytterbium trivalent dans la matrice YAG, est 4 fois supérieure à celle du néodyme.

Cristal	Durée de vie de l'Yb ³⁺ (ms)	Durée de vie de l'Nd ³⁺ (ms)
YAG	1.01 ^{a)} 0.97 ^{c)}	0.26 ^{c)}
YCOB	2.28 ^{b)}	96 10 ⁻³ ^{b)}
LiYF ₄	1.94 - 2.25 ^{d)}	0.5 ^{e)}
YVO ₄	1.18 ^{f)}	0.1 ^{e)}
YAB	0.68 ^{d)}	53 10 ⁻³ ^{g)}

^{a)} [Chénais2003] ^{b)} [Zhang1999] ^{c)} [Krupke2000]

^{d)} [Guyot2004] ^{e)} [Agnesi2004] ^{f)} [Gaumé2002] ^{g)} [Jaquet1999]

Tableau II.A.1 : Durées de vie reportées dans la littérature sur des cristaux dopés Yb et Nd

L'ion ytterbium de part sa longue durée de vie se trouve donc être un candidat intéressant pour la réalisation de sources lasers à impulsions brèves avec des puissances lasers crêtes élevées. De plus, cette longue durée de vie est combinée au fait que l'ion ytterbium trivalent est le plus simple des ions terres rares, puisqu'il ne possède que deux multiplets ²F_{5/2}

et $^2\text{F}_{7/2}$, espacés de $10\,000\text{cm}^{-1}$. Cette particularité lui vaut une fois de plus d'être un ion particulièrement attractif pour la réalisation de sources lasers de fortes puissances émettant autour de $1\mu\text{m}$. Sa simple structure lui interdit en effet les processus préjudiciables à l'émission laser comme l'absorption dans l'état d'excité. Il présente de plus, un écart en énergie entre la longueur d'onde de pompe et laser (défaut quantique) faible, ce qui conduit à une réduction de l'échauffement de la matrice en régime laser.

Les systèmes à base d'ytterbium présentent cependant un désavantage quant au seuil laser. Ils conduisent en effet à des lasers quasi-trois niveaux dont les seuils sont plus importants que ceux des lasers quatre niveaux (laser à base de Nd^{3+}). Cette particularité sera introduite au cours de ce chapitre lorsque nous traiterons des limites physiques du laser à base de CaF_2 (paragraphe C.2).

A.2. Potentialités de la matrice de CaF_2

La matrice de CaF_2 fut un des matériaux précurseurs dans le monde des lasers en étant la première céramique laser en 1964, lors de son dopage avec du Dy^{2+} [Hatch1964] ainsi que la première matrice laser pompée diode, dans le cas du $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$ [Keyes1964].

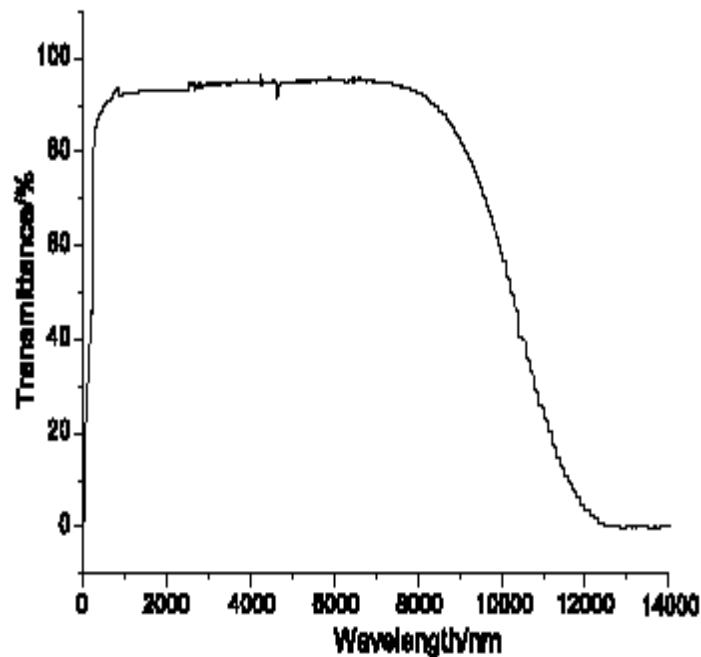


Figure II.A.3 : Spectre de transmission d'un cristal de fluorite de calcium [Dong2004]

Elle admet une basse énergie de phonons ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) (Chap. I, tab. I.B.1) [Renard2005], réduisant le nombre de transitions non radiatives et un large domaine de transparence s'étendant de l'UV à l'infrarouge lointain (fig. II.A.3). Ainsi, lorsque la fluorine est dopée par des ions actifs, ces deux caractéristiques autorisent des émissions lasers sur une large bande spectrale.

Le CaF_2 présente aussi l'avantage, comme nous avons pu le voir au cours de la partie I.C.2, de pouvoir être synthétisé à partir de la méthode de croissance Bridgman-Stockbarger qui se trouve être relativement simple à mettre en œuvre (Chap. I.C.2) [Renard2005].

Les cristaux de fluorine dopés ytterbium ont été fabriqués au sein du laboratoire avec la méthode exposée au cours du chapitre I. Ils présentent de bonnes qualités optiques, avec notamment peu d'impuretés telles que les ions O^{2-} ou des ions terres rares divalents (Chap. I, paragraphes C.4.3 et D.1.2).

B. Propriétés spectroscopiques de l'Yb³⁺ dans le CaF₂ fortement dopé

L'objectif de l'étude spectroscopique à température ambiante est de déterminer les paramètres lasers du CaF₂:Yb³⁺. La connaissance des sections efficaces d'absorption et d'émission ainsi que de la durée de vie radiative du niveau émetteur, est nécessaire pour discuter du potentiel laser des cristaux. Les propriétés d'absorption conduisent en effet à définir l'efficacité de pompage optique, alors que la valeur de la durée de vie radiative ainsi que la structure des spectres d'émission nous permettrons d'envisager le type de fonctionnement laser (régime continu ou à impulsions brèves).

Afin d'avoir suffisamment de gain, les cristaux utilisés pour l'étude laser présentent des concentrations en TR supérieures au pourcentage atomique. Les données spectroscopiques que nous allons à présent introduire sont par conséquent, comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, associées aux ions Yb³⁺ répartis dans la matrice de CaF₂ sous la forme d'agrégats (Chap. I., paragraphe D.).

B.1. Détermination des sections efficaces d'absorption

Le dispositif de mesure utilisé est un spectromètre à double faisceau Perkin-Elmer lambda 9, couvrant une gamme spectrale s'étendant de 185 à 3200nm. Cet outil de mesure est composé de deux lampes couvrant le domaine ultraviolet (lampe à deutérium), le visible et l'infrarouge (lampe halogène). Les mesures ont été réalisées sans se soucier de l'orientation des cristaux et à température ambiante, c'est à dire dans les conditions ultérieures de fonctionnement laser.

Le spectromètre permet la détermination des densités optiques $DO(\lambda)$, en fonction de la longueur d'onde (Equation II.B.11). Cette grandeur est égale au rapport de l'intensité incidente ($I_0(\lambda)$) sur celle transmise ($I(\lambda)$).

$$DO(\lambda) = -\log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad \text{Equation II.B.1}$$

D'après la loi de Beer-Lambert, pour un cristal de longueur l , présentant un nombre d'ions terres rares N_T exprimé en cm⁻³, le rapport des intensités lumineuses peut s'écrire en fonction de la section efficace d'absorption ($\sigma_a(\lambda)$) sous la forme suivante :

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp(-\sigma_a(\lambda).N_T.l) \quad \text{Equation II.B.2}$$

Les deux relations précédentes peuvent alors donner accès aux sections efficaces d'absorption en fonction de la longueur d'onde :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{DO(\lambda). \ln 10}{N_T.l} \quad \text{Equation II.B.3}$$

Le calcul des sections efficaces d'absorption nécessite la connaissance au préalable de la concentration en ions terres rares. Lors de la croissance des cristaux, une quantité connue d'ions TR est utilisée dans le mélange des poudres (Chap. I., paragraphe C.2). Tous les ions terres rares ne vont cependant pas s'incorporer dans la matrice et on assiste de plus à une ségrégation des ions induisant une variation de concentration dans les cristaux en fonction de la position longitudinale.

Afin de déterminer avec précision la concentration en ions dopants présents dans nos cristaux, des analyses ICP (Inductive Coupled plasma) ont été entreprises au laboratoire Service Central d'analyse du CNRS (SCA – département analyse élémentaire de Vernaison) [Renard2005]. De cette manière, des cristaux présentant des concentrations initiales en ions ytterbium trivalents égales à 2% at. voient, par exemple, leur concentration réelle tomber à 1.7% at..

L'étude spectroscopique des cristaux fortement dopés, nous a permis de conclure au cours du chapitre I, qu'une unique espèce dominait lorsque la concentration en terre rare excède un pourcent atomique. Par conséquent, la concentration réelle peut être entièrement associée à un même type de site. Si plusieurs centres optiques étaient présents dans des quantités non négligeables, il aurait été nécessaire pour le calcul de leurs sections efficaces de déterminer leurs contributions sur les spectres de densités optiques ainsi que leur quantité relative. Le fait de pouvoir considérer une seule espèce simplifie donc largement le problème. De plus, la connaissance des sections efficaces d'absorption, nous a permis par la suite, de

pouvoir déterminer à l'aide d'un simple ajustement des spectres en DO, la concentration en TR de chacun des autres cristaux utilisés.

Les sections efficaces d'absorption des agrégats d'ytterbium sont présentés sur la figure II.B.1. L'ytterbium dans la fluorine est caractérisé à forte concentration par un spectre d'absorption avec une bande large admettant deux maxima situés à environ 923 et 980nm (figure II.B.1).

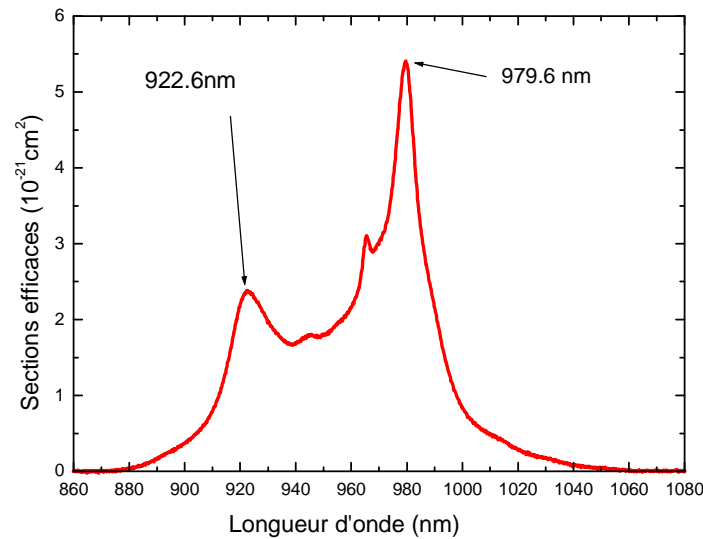


Figure II.B.1 : Sections efficaces d'absorption des cristaux de CaF_2 :>1%at. Yb^{3+}

Au cours du chapitre I, nous avons pu observer que les niveaux d'énergie associés aux agrégats correspondaient à des raies centrées autour de 980nm (Chap. I, paragraphe D). Il semble par conséquent, que la bande localisée à 920nm implique des modes de vibrations.

Les sections efficaces d'absorption, ainsi que les largeurs à mi-hauteur des raies les plus intenses sont présentées dans le tableau II.B.1 pour différentes matrices. Nous y avons aussi reporté la section efficace d'absorption maximale de l'ytterbium dans la fluorine qui est égale à $0.54 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ autour de 980nm.

La section efficace d'absorption autour de 980nm est proche de celle mesurée sur d'autres matrices fluorées telles LuLiF_4 , BaY_2F_8 mais elle est cependant nettement inférieure à celle obtenue sur d'autres matrices, telles le YAG, le GdCOB et le YSO ce qui va réduire l'efficacité de pompage. Cependant, l'ytterbium dans la fluorine admet des bandes d'absorption particulièrement larges qui sont très favorables au pompage par diode. En effet, cette largeur de bande permettra de ne pas être dépendant de la largeur spectrale d'émission de la diode laser ainsi que de sa dérive potentielle en longueur d'onde.

Composé	λ_p (nm)	$\sigma_a(\lambda_p)$ (E ⁻²⁰ cm ²)	Largeur à mi- hauteur (nm)	Réf.
YLF	960 (π)	0.88	14	[Bensalah2004]
	960 (σ)	0.44	14	
LuLiF ₄	958 (π)	0.36	14	[Bensalah2004]
	958 (σ)	0.34	16	
BaY ₂ F ₈	960 (X)	0.34	16	[Bensalah2004]
	960 (Y)	0.76	12	
	960 (Z)	0.44	15	
KY ₃ F ₁₀	975	0.84	10	[Bensalah2004]
	966	0.72	15	
YAG	968	0.94	2.6	[Haumesser2000]
	941	0.94		
GdCOB	976	0.87	2.6	[Haumesser2000]
	901	0.4		
YSO	977.5 (X)	2.3	3.5	[Haumesser2000]
	977.5 (Y)	0.86	3.2	
	977.5 (Z)	1.97	3.2	
CAIGO	979 (π)	2.74	10	[Zaouter2005]
	979 (σ)	0.98	8.5	[Petit2006]
CaF ₂	980	0.54	23	

Tableau II.B.1 : Sections efficaces d'absorption de quelques fluorures ainsi que d'autres matériaux lasers dopés Yb³⁺.

B.2. Détermination du temps de vie radiatif

La détermination expérimentale du temps de vie radiatif des ions ytterbium trivalents s'effectue à température ambiante. Les moyens expérimentaux sont ceux décrits au cours du chapitre I (paragraphe B.1.1). Ce dispositif met en jeu un laser Sa :Ti afin de réaliser l'excitation sélective ainsi qu'une chaîne de détection permettant de collecter le signal de fluorescence en fonction de la longueur d'onde. Cette chaîne de détection est composée d'un

photomultiplicateur, dont la sensibilité est maximale autour de $1\mu\text{m}$, d'un monochromateur, ainsi que d'un oscilloscope relié à une console permettant de commander le système. La modulation du signal de pompe est réalisée à l'aide d'un modulateur acousto-optique. Les mesures de déclin de fluorescence ont été effectuées sur des poudres qui permettent de s'affranchir au maximum de la réabsorption.

Les mesures ont été réalisées en excitant à environ 920nm et en observant le déclin de fluorescence à plusieurs longueurs d'onde. De cette façon, le déclin de fluorescence mesuré à 1030nm sur un cristal dopé 2%at. en ions ytterbium trivalents a pu être ajusté à l'aide d'une simple exponentielle qui conduit à une durée de vie de 2.4ms (fig. II.B.2).

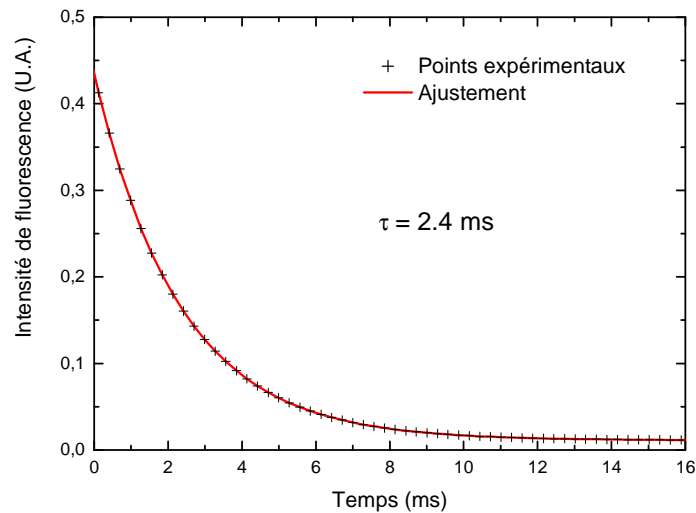


Figure II.B.2 : Déclin de fluorescence mesuré sur un cristal dopé 2%at. en Yb^{3+}

Dans le but de valider la durée de vie mesurée sur le cristal dopé 2%at. en ions ytterbium trivalents, des mesures complémentaires ont été poursuivies sur une large gamme de cristaux. Pour cela, le pompage optique a été réalisé à 920nm et le déclin de fluorescence a été observé à 980nm et à 1050nm (fig. II.B.3).

Sur la figure II.B.3, on constate que la durée de vie effective des ions ytterbium trivalents varie en fonction de la concentration. L'allongement de la durée de vie mesurée quand la concentration augmente (de 1 à 10%) peut s'expliquer classiquement par la réabsorption de la fluorescence émise ; on constate cependant que l'évolution du temps de vie est complexe avec une augmentation puis une diminution à partir de 10%at. Par ailleurs bien

que la réabsorption soit plus importante au niveau de la zéro line (980nm), les durées de vie effectives sont plus longues à 1050nm qu'à 980nm.

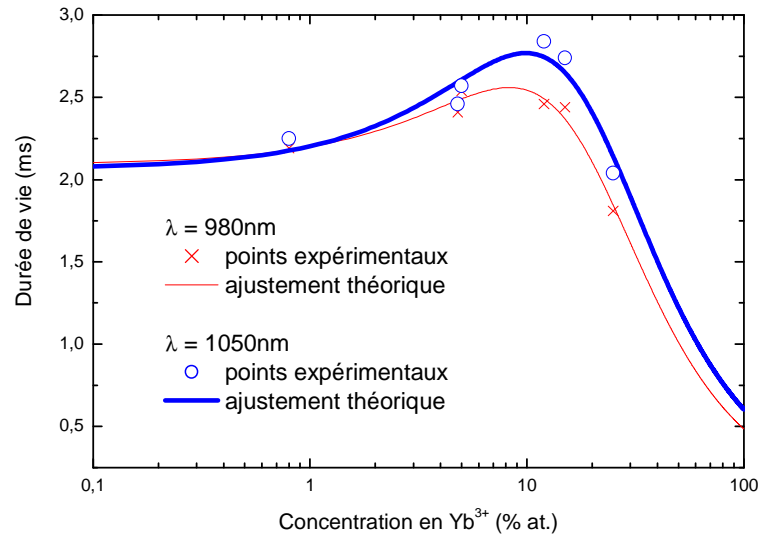


Figure II.B.3 : Durée de vie effective en fonction de la concentration en Yb^{3+}

Au cours du chapitre I (paragraphe D), nous avons vu que pour des concentrations en terres rares supérieures au pourcentage atomique, les ions ytterbium se répartissent sous la forme d'agrégats. Lorsque la réabsorption est importante, les transferts d'énergie entre les terres rares s'amplifient entraînant une augmentation de la durée de vie effective. Cependant pour des forts taux de dopages en ions ytterbium, la probabilité pour que l'énergie soit transférée vers une impureté devient élevée. Ces processus radiatifs vont alors diminuer la valeur de la durée de vie effective des ions Yb^{3+} .

Ces phénomènes de piégeage de photons ou de transferts d'énergie, qui sont fonction de la concentration en terres rares, viennent perturber la mesure en augmentant ou en diminuant la valeur de la durée de vie effective. En fait, deux processus interviennent, premièrement le « photon trapping », c'est à dire le piégeage de photon et deuxièmement le « self-quenching ». Le premier processus correspond à des transferts radiatifs associés aux phénomènes de réabsorption alors que le second correspond à des transferts non radiatifs vers des défauts [Auzel2003]. Ces phénomènes peuvent être modélisés à l'aide de l'équation suivante [Auzel2001] dans laquelle le numérateur prend en compte les processus de diffusion radiative alors que le dénominateur caractérise les processus non-radiatifs.

$$\tau = \frac{\tau_w (1 + \sigma \cdot N_T \cdot l)}{1 + \frac{9}{2 \cdot \pi} \left(\frac{N_T}{N_0} \right)^2} \quad \text{Equation II.B.4}$$

σ correspond à la section efficace d'émission de la transition observée, l à l'épaisseur de l'échantillon et N_T au nombre d'ions ytterbium trivalents en cm⁻³. N_0 est la concentration pour laquelle les phénomènes de self-quenching deviennent critiques. τ_w est la durée de vie mesurée sur des cristaux à très faible concentration en ions ytterbium. Cette durée de vie effective pour laquelle il n'y a pas de transfert d'énergie correspond à la durée de vie radiative.

A partir de cette équation (Equation II.B.4), un ajustement des points expérimentaux a été réalisé en faisant varier τ_w , l , et N_0 (fig. II.B.3) et en considérant les sections efficaces d'émission à 980nm et 1050 nm respectivement égales à 4.85 10⁻²¹ et 1.77 10⁻²¹ cm².

Les valeurs des variables conduisant au meilleur ajustement de la théorie et de l'expérience sont reportées dans le tableau II.B.2.

λ	τ_w	$\Delta \tau_w$	l	Δl	N_0	ΔN_0
	(ms)	(ms)	(mm)	(mm)		
980nm	2.1	0.1	0.4	0.1	5.7 10 ²¹ ions cm ⁻³	6 10 ²⁰ ions cm ⁻³
					23 %at.	2 %at.
1050nm	2.1	0.1	1.6	0.6	5.8 10 ²¹ ions cm ⁻³	6 10 ²⁰ ions cm ⁻³
					23 %at.	2 %at.

Tableau II.B.2 : Paramètres d'ajustements de la durée en fonction de la concentration en ions terres rares

Sur la figure II.B.3, on observe que l'ajustement théorique permet de décrire correctement le comportement de la durée de vie effective des ions ytterbium en fonction de la concentration. Les paramètres obtenus sont de plus cohérents avec ceux déterminés par M. Ito et al. [Ito2004] qui ont associé aux ions Yb³⁺ sous la forme d'agrégats, une durée de vie radiative de 2ms et une concentration critique N_0 de 7.47 10²¹ cm⁻³ (30%at.).

Les deux courbes théoriques de la figure II.B.3 conduisent à une même durée de vie radiative de 2.1ms.

Afin de confirmer encore cette valeur, nous avons utilisé une autre méthode de calcul. La durée de vie radiative (τ_{rad}) est égale à l'inverse de la probabilité de transition entre les sous-niveaux Stark des multiplets $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ [Haumesser2000] qui est fonction des sections efficaces d'absorption. Par conséquent, connaissant les valeurs des sections efficaces d'absorption, on peut déterminer la durée de vie radiative à partir des coefficients d'Einstein, de la façon suivante :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{G_f}{G_e} \frac{8.\pi.n^2.c}{\bar{\lambda}^4} \int_0^\infty \sigma_a(\lambda).d\lambda$$

Equation II.B.5

G_f et G_e correspondent respectivement aux dégénérescences totales des multiplets $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$, soient 8 et 6 ; $\bar{\lambda}$ symbolise la longueur d'onde moyenne par rapport au domaine d'intégration, n est l'indice moyen du milieu (1.42) [Renard2005] et c la célérité de la lumière dans le vide.

A l'aide du spectre présenté sur la figure II.B.1, le calcul a été réalisé et nous a conduit à un temps de vie radiatif de 2.1ms. Il est en accord avec celui déterminé précédemment, ce qui permet définitivement d'associer aux agrégats d'ytterbium présents dans la fluorine, une durée de vie radiative de 2.1ms.

Nous avons reporté dans le tableau II.B.3, les durées de vie radiatives de l'ytterbium trivalent, relevées dans quelques matrices. On peut observer que cette valeur est particulièrement élevée lorsque l'ion Yb³⁺ est inséré dans la matrice de CaF₂. Elle est du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les autres matrices fluorées telles le YLF et le KYF mais est 3 fois supérieure à celle obtenue dans le YAG.

Composé	Indice moyen à 1µm	Temps de vie radiatif (ms)	Réf.
YLF	1.46	1.6	[Bensalah2004]
LuLiF ₄	1.46	1.6	[Bensalah2004]
BaY ₂ F ₈	1.52	1.9	[Bensalah2004]
KY ₃ F ₁₀	1.5	1.4	[Bensalah2004]
YAG	1.82	0.8	[Haumesser2000]
GdCOB	1.7	2.7	[Haumesser2000]
YSO	1.79	0.7	[Haumesser2000]
CAIGO	1.85	0.42	[Petit2005]
CaF ₂	1.42	2.1	

Tableau II.B.3 : Durée de vie et indice de quelques matériaux lasers dopés Yb³⁺

B.3. Calcul des sections efficaces d'émission

La détermination des sections efficaces d'émission requiert la mesure au préalable des spectres d'absorption et de fluorescence. Les spectres d'émission ont été obtenus en se servant du montage utilisé pour la mesure des durées de vie. Le modulateur acousto-optique a simplement été remplacé par un hacheur mécanique et le signal de fluorescence est mesuré à l'aide d'une détection synchrone.

Deux méthodes de calcul des sections efficaces d'émission ont été utilisées, la méthode de réciprocité (Equation II.B.6) [McCumber1964] ainsi que la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (Equation II.B.7) [Koechner1999] :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \cdot \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left(\frac{E_{zL} - \frac{1}{\lambda}}{kT}\right) \quad \text{Equation II.B.6}$$

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{1}{8 \cdot \pi \cdot n^2 \cdot c} \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{\lambda^5 \cdot I(\lambda)}{\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda} \quad \text{Equation II.B.7}$$

La méthode de réciprocité est fonction de l'énergie de la zéro line (ZL) de l'espèce considérée (E_{ZL}), du rapport des fonctions de partition des multiplets ${}^2\text{F}_{5/2} (Z_f)$ et ${}^2\text{F}_{7/2} (Z_e)$, des sections efficaces d'absorption ($\sigma_a(\lambda)$), ainsi que de T et de k qui sont respectivement la température de l'échantillon en Kelvin, et la constante de Boltzmann. Cette méthode ne nécessite donc pas la mesure au préalable des spectres de fluorescence. Elle est basée sur la connaissance des sections efficaces d'absorption ainsi que de la position des sous-niveaux Stark de l'espèce considérée. Pour les grandes longueurs d'ondes, l'absorption est faible, le bruit présent sur les spectres devient alors prépondérant ce qui rend la mesure délicate (fig. II.B.4).

La méthode de Füchtbauer-Ladenburg met en jeu les spectres de fluorescence ($I(\lambda)$), le temps de vie radiatif de l'espèce considérée ($\tau_{\text{rad}}=2.1\text{ms}$), l'indice du milieu (n) ainsi que la célérité de la lumière dans le vide (c). L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde λ , ainsi que du taux de dopants. Par conséquent, en toute rigueur, nous devrions considérer un indice variant suivant λ et suivant la concentration en TR, cependant afin de simplifier le calcul nous avons pris en compte un indice moyen de 1.42 (Chap. I, tab. I.B.1) [Renard2005].

Cette méthode requiert en outre, la connaissance du temps de vie radiatif de l'espèce étudiée ainsi que la mesure des spectres de fluorescence. Par ailleurs, au niveau de la ZL, comme il a été montré au cours du chapitre précédent, la réabsorption est maximale, ce qui provoque la déformation des spectres d'émission. Pour cette raison, la méthode de Füchtbauer-Ladenburg est moins précise aux courtes longueurs d'ondes (fig. II.B.4).

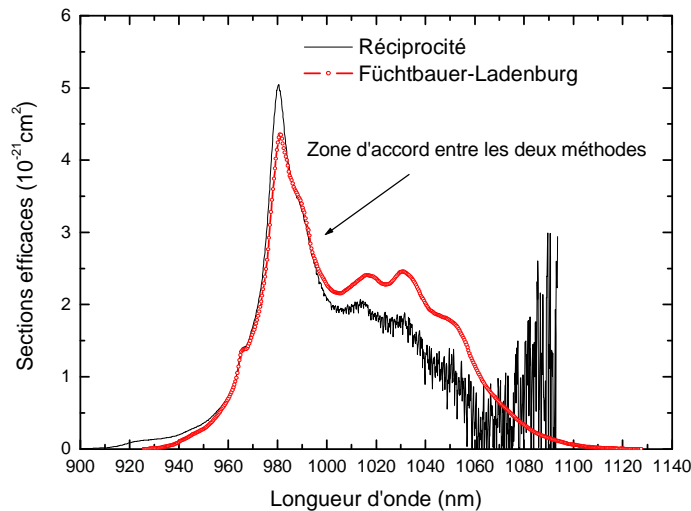


Figure II.B.4 : Méthode de réciprocité et de Füchtbauer-Ladenburg

Les sections efficaces d'émission, calculées à partir de la méthode de réciprocité (Equation II.B.6) sont présentées sur la figure II.B.4. Le calcul a été mené en tenant compte de la zéro line qui est située à 10190 cm^{-1} , soit à 981.35nm et du rapport des fonctions de partition égal à 1,123 (Chap. I, paragraphe D.2.1).

La détermination des sections efficaces d'émission aux plus grandes longueurs d'ondes ($>996\text{nm}$) a par la suite été faite en ajustant les courbes obtenues et en déterminant un domaine d'accord entre les méthodes de réciprocité et de Füchtbauer-Ladenburg (Equation II.B.7). Lors de ces manipulations de courbes, les ajustements utilisés ont bien entendu engendré des incertitudes sur les sections efficaces qui nous avons estimées à $\pm 5.10^{-22}\text{ cm}^2$.

Les deux méthodes de calcul conjuguées, nous ont donc conduit au spectre de sections efficaces d'émission présenté sur la figure II.B.5.

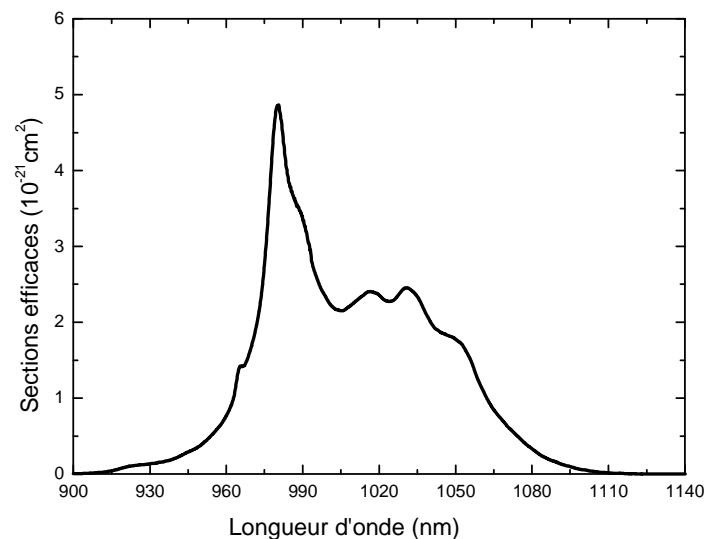


Figure II.B.5 : Sections efficaces d'émission du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$

Le spectre présente une bande large s'étendant de 900 à 1110nm. La section efficace est maximale à 980nm, elle vaut environ $4.85 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$ et admet une largeur à mi-hauteur de 17nm.

❖ *Bilan sur les propriétés spectroscopiques du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$*

Les sections efficaces d'absorption et d'émission de l'ytterbium trivalent dans la matrice de CaF_2 sont récapitulées sur la figure II.B.6.

Les spectres présentent des bandes larges s'étendant de 870 à 1110nm (Chap. I, paragraphe D.2.1). Ces bandes larges peuvent en partie s'expliquer par le fort couplage des ions ytterbium trivalents avec les phonons du réseau et par l'apparition des modes locaux de vibrations que nous avons pu mettre en évidence au cours du chapitre I (paragraphe D.1). L'ytterbium dans cette matrice est caractérisé par des sections efficaces d'absorption faibles ($5.4 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2$ à 980nm) par comparaison au YAG :Yb ($9.4 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2$ à 968nm), ce qui va en configuration laser conduire à de plus faibles efficacités de pompage. Néanmoins, l'ion Yb^{3+} présente une bande d'absorption particulièrement large de 23nm à mi-hauteur à 980nm ce qui est nettement supérieur à la valeur mesurée dans le YAG (2.6nm à 968nm) [Krupke2000] (tab. II.B.1). Cette caractéristique va permettre lors d'un pompage diode de peu souffrir de la variation de la longueur d'onde avec la température de la jonction et de la largeur spectrale de la pompe.

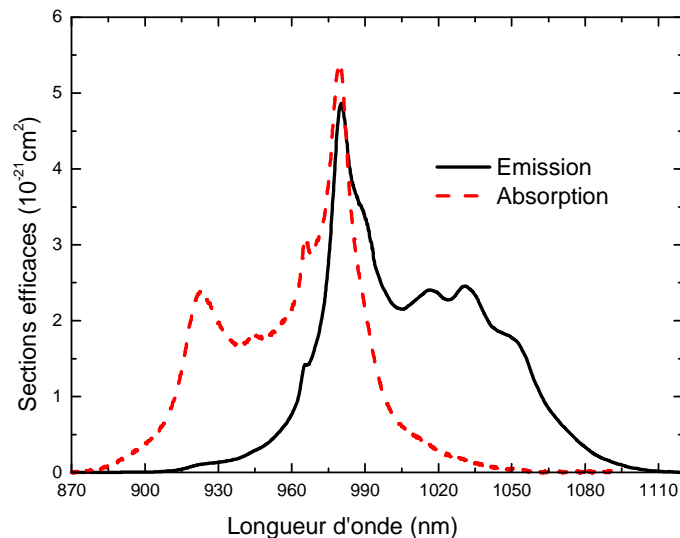


Figure II.B.6 : Sections efficaces du CaF_2 :>1%at. Yb^{3+}

L'ion ytterbium trivalent dans la matrice de CaF_2 admet de plus des bandes d'émission larges, favorables pour la réalisation de systèmes lasers accordables. Les spectres sont, de plus, peu structurés et par conséquent propices à la réalisation de systèmes lasers en régime à impulsions courtes. La troisième particularité spectroscopique du $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$ est la longue durée de vie qui est favorable pour le stockage d'énergie.

C. Potentiel laser et comparaison avec les autres matériaux

Au cours de cette partie, nous comparerons le potentiel laser du CaF_2 dopé ytterbium avec d'autres matrices notamment des cristaux permettant d'obtenir des puissances lasers élevées grâce à leur bonne conductivité thermique, tel que le YAG et des matériaux qui présentent des bandes d'émission et d'absorption larges tels que les verres [Druon2002] [Brunner2000].

C.1. $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$: les points forts

C.1.1. Les propriétés thermomécaniques

La conductivité thermique est un des paramètres essentiels pour la réalisation de lasers de fortes puissances. Sa bonne valeur dans le cas du YAG est une des raisons qui a conduit ce matériau à devenir le matériau de référence pour la réalisation de lasers commerciaux.

Les valeurs de conductivités thermiques présentées dans le tableau II.C.1, proviennent de la littérature [Gaumé2002] [Krupke1986] et ont été mesurées sur des cristaux non dopés.

De part ce tableau, on constate que les matériaux qui ont de bonnes propriétés spectroscopiques tels que le S-FAP, le BOYS et le GdCOB ont des conductivités thermiques très faibles alors que le CaF_2 présente une conductivité thermique proche de celle mesurée sur le YAG.

La conductivité thermique (κ) dépend néanmoins de la concentration en ions dopants. Le fait d'incorporer 5%at. d'ions Yb^{3+} dans la matrice de CaF_2 , fait chuter κ de presque un facteur 2, ainsi, elle passe de 10 à 5.2 W/m/K [Petit2005]. Un comportement analogue est observable avec le YAG, lorsqu'il est dopé avec 5%at. d'ions Yb^{3+} , κ chute de 11 à 5.7 W/m/K.

5%at. d'ions Yb^{3+} correspond cependant à une concentration en ions deux fois supérieure dans la matrice de CaF_2 que dans la matrice de YAG. Nous pourrions donc avant de ressentir les effets de la concentration sur la conductivité thermique, insérer plus d'ions dans notre matrice.

Le coefficient de dilatation thermique est plus important pour la fluorine que pour le YAG. Malgré une incertitude élevée puisqu'il est compris entre 16.2 et 26 10^{-6} K^{-1}

[Renard2005] dans la fluorine, il est du même ordre de grandeur que celui mesuré sur le S-FAP, le BOYS ainsi que le KGW. Une forte valeur peut engendrer des déformations du cristal en régime laser et conduire à la fracture du matériau.

	κ (W/m/K)	Coeff. de dilatation thermique (10^{-6}K^{-1})
YLF	4.3 ^{a)}	14 ^{a)}
YAG	10.7 ^{a)}	6.7 ^{a)}
GdCOB	2 ^{a)}	33.5 ^{a)}
S-FAP	2 ^{a)}	27.3 ^{a)}
KGW	3.8 ^{a)}	16.1 ^{a)}
BOYS	1.75 ^{a)}	28.7 ^{a)}
CaF_2	10 ^{a)}	26 ou 16.2-19.4 ^{b)}

a) [Gaumé2002] b) [Renard2005]

Tableau II.C.1 : Propriétés thermomécaniques de cristaux lasers

Pour apprécier le potentiel laser des cristaux, un troisième paramètre exprimant la résistance aux chocs thermiques (R_T), est à prendre en considération. Ce paramètre est fonction de la conductivité thermique mais aussi des coefficients de Poisson, du module d'élasticité, du coefficient d'expansion thermique ainsi que d'un paramètre de fracture [Krupke1986] qui dépend entre autre de la qualité de surface des cristaux. Le CaF_2 admet une valeur de R_T de 160 W.m^{-1} comparable à celle du YLF (140 W.m^{-1}) mais inférieure à celle du YAG (1100 W.m^{-1}).

Le CaF_2 présente donc une conductivité thermique proche de celle du YAG, mais un coefficient de dilation thermique ainsi qu'un paramètre de résistance aux chocs thermiques moins favorables pour la réalisation de lasers de fortes puissances. Au cours des expériences lasers, il faudra donc porter attention à la qualité de surface des cristaux, ainsi qu'aux effets thermiques en refroidissant les cristaux pour éviter toutes contraintes.

C.1.2. Sections efficaces de gain

Le spectre d'émission du CaF₂:Yb³⁺ présente une bande large (fig. II.B.6) qui peut conduire à un grand domaine d'accordabilité quantifiable à l'aide des sections efficaces de gain ($\sigma_g(\lambda)$) [Renard2005] :

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \cdot \sigma_e(\lambda) - (1 - \beta) \cdot \sigma_a(\lambda) \quad \text{Equation II.C.1}$$

$$\text{avec } \beta = \frac{N_e}{N_T} \quad \text{Equation II.C.2}$$

β correspond à la fraction de population dans l'état excité, c'est à dire au rapport du nombre d'ions dans l'état excité N_e sur le nombre total d'ions N_T .

Les sections efficaces de gain ne tiennent pas compte des pertes de la cavité qui peuvent différer en fonction de la longueur d'onde. Seuls les phénomènes de réabsorption dans le cas d'un laser quasi-trois niveaux vont s'opposer à l'émission laser.

Expérimentalement, les différentes valeurs de β peuvent être obtenues en faisant varier l'intensité de pompe. Plus celle-ci est importante, plus alors le milieu est blanchi, c'est à dire qu'une très forte proportion d'ions est portée dans l'état excité.

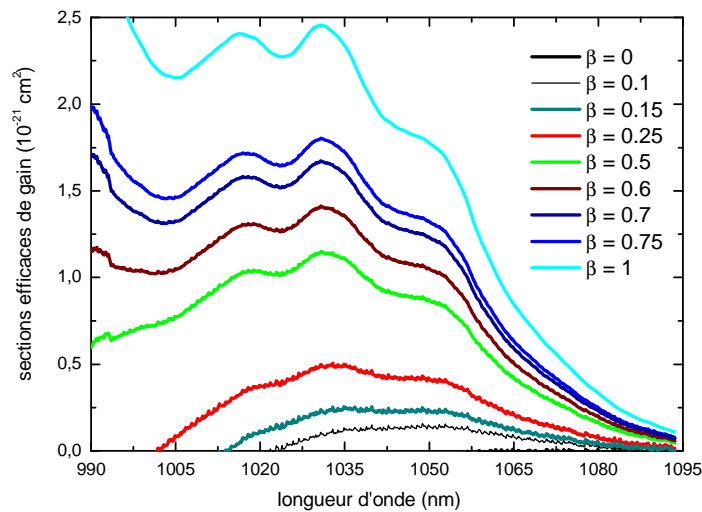


Figure II.C.1 : Sections efficaces de gain du CaF₂:Yb³⁺

La proportion d'ions dans l'état excité définit donc l'étendue de l'accordabilité. Pour une valeur de β égale à 0.1, l'accordabilité est d'environ 60nm, alors que pour un β de 0.25, la courbe d'accord s'étend d'environ 1005 à 1085nm, soit 80nm d'accordabilité. Comme nous le verrons plus en détail au cours de la partie E.3, la valeur de β est fonction de la longueur d'onde de pompe. Par exemple, dans le cas d'un pompage laser à 980nm, on ne pourra pas porter plus de 50% des ions dans l'état excité, alors que le pompage à 920nm permettra d'obtenir des inversions de populations pouvant aller jusqu'à 90%.

Sur la figure II.C.1, pour des valeurs de β voisines de 0.25, les spectres commencent à se structurer. Ainsi, on distingue 3 épaulements situés à 1015, 1030 et 1050nm. Par conséquent, sans aucun élément sélectif et pour cette valeur de β , le système devrait émettre à 1030nm qui se trouve être la longueur d'onde de plus grande section efficace de gain. En utilisant des miroirs adéquats, on pourrait également éviter qu'une longueur d'onde laser soit favorisée et ainsi obtenir une bande de gain plate et large, intéressante pour la réalisation de sources lasers en régime à impulsions ultrabrèves.

En conclusion, les larges bandes d'absorption et d'émission permettent de prédire pour le CaF₂:Yb³⁺, un domaine d'accordabilité nettement plus important que celui obtenu dans le YAG:Nd³⁺ (0.6nm) ainsi que dans le YAG:Yb³⁺ (6nm) [Krupke2000]. La matrice YAG dopée TR présente des spectres structurés ne permettant pas de prédire de très larges domaines d'accordabilité. Le CaF₂ possède donc un avantage sur la matrice YAG qui peut être intéressant pour la réalisation de lasers à impulsions brèves ou d'amplificateurs.

C.2. Les lasers CaF₂:Yb³⁺ : limites physiques

C.2.1. Fraction de population minimale dans l'état excité

Pour un laser quasi-trois niveaux, l'intensité laser s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{dI_l(r, z)}{dz} = (\sigma_e(\lambda_l).N_1(r, z) - \sigma_a(\lambda_l).N_0(r, z)).I_l(r, z) \quad \text{Equation II.C.3}$$

N_0 et N_1 sont respectivement les populations dans l'état fondamental et excité, σ_e et σ_a les sections efficaces d'émission et d'absorption à la longueur d'onde laser λ_l .

$\alpha(r, z)$ le coefficient de gain qui s'exprime en cm^{-1} , est donné par l'expression II.C.4. Il correspond au produit de la section efficace de gain (eq. II.C.1) par le nombre d'ions dopants.

$$\alpha(r, z) = (\sigma_e(\lambda_l) \cdot N_1(r, z) - \sigma_a(\lambda_l) \cdot N_0(r, z)) \quad \text{Equation II.C.4}$$

Par ailleurs pour N_T , le nombre d'ions TR total par cm^{-3} , on a la relation suivante :

$$N_1(r, z) + N_0(r, z) = N_T \quad \text{Equation II.C.5}$$

L'intensité laser ainsi que les populations varient spatialement, et sont donc fonction de r et de z .

Si on considère à présent une simple cavité formée de deux miroirs, sur un aller retour du mode laser, l'intensité prend la forme suivante :

$$I_l(2l) = I_0 \exp[2 \cdot \bar{\alpha} \cdot l] R_1 \cdot R_2 \cdot (1 - L) \quad \text{Equation II.C.6}$$

R_1 et R_2 sont respectivement les coefficients de réflexions des miroirs d'entrée et de sortie à la longueur d'onde laser. I_0 est l'intensité du mode laser en $r=0$ et $z=0$. L correspond aux pertes sur un aller-retour du mode laser ou de pompe dans la cavité et l est la longueur du cristal considéré, c'est à dire la longueur de la zone de gain. $\bar{\alpha}$ correspond au gain moyen sur un passage du mode laser dans la partie amplificatrice, il dépend du nombre moyen d'ions dans l'état excité \bar{N}_1 .

$$\bar{\alpha} = (\sigma_e(\lambda_l) + \sigma_a(\lambda_l)) \cdot \bar{N}_1 - \sigma_a(\lambda_l) \cdot N_T \quad \text{Equation II.C.7}$$

Au seuil laser, sur un aller-retour du mode laser, le gain compense les pertes et par conséquent, on peut écrire l'équation suivante :

$$\exp[-2 \cdot \bar{\alpha} \cdot l] R_1 \cdot R_2 \cdot (1 - L) = 1 \quad \text{Equation II.C.8}$$

La fraction de population seuil moyenne sur l'ensemble du cristal, pour obtenir le seuil laser peut alors être déduite des équations II.C.7 et II.C.8:

$$\beta = \frac{N_1}{N_T} = \frac{-\frac{\ln(R_1.R_2.(1-L))}{2.L.N_T} + \sigma_a(\lambda_l)}{\sigma_a(\lambda_l) + \sigma_e(\lambda_l)} \quad \text{Equation II.C.9}$$

Pour un laser quatre niveaux, l'absorption à la longueur d'onde laser est nulle, par conséquent, la fraction de population seuil est inversement proportionnelle à la section efficace d'émission à la longueur d'onde laser.

Pour un laser quasi-trois niveaux, de part l'équation II.C.9, on peut observer que la réabsorption va influencer sur l'inversion de population. Pour des grandes longueurs d'ondes (1050nm), elle va être négligeable. Cependant, si l'on souhaite obtenir l'émission laser à des courtes longueurs d'ondes (<1020nm), cette réabsorption va s'opposer au blanchiment de la zone à gain. Il sera donc plus difficile de pouvoir obtenir des larges gammes d'accordabilité laser dans le cas d'un laser quasi-trois niveaux que dans le cas d'un laser quatre niveaux. Cet inconvénient est bien entendu généralisable à tous les systèmes lasers à base d'Yb³⁺.

C.2.2. Intensité de saturation du pompage optique

L'intensité de saturation de pompage est fonction de la section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe, ainsi que du temps de vie radiatif [Haumesser2000].

$$I_{psat} = \frac{h.c}{\sigma_a(\lambda_p).\lambda_p.\tau} \quad \text{Equation II.C.10}$$

Bien que I_{psat} permette de faire une comparaison sur l'efficacité du pompage entre les matériaux, cette grandeur n'est cependant jamais atteinte à cause des processus d'émission stimulée qui viennent vider le niveau émetteur.

En toute rigueur, en régime laser, l'intensité de saturation (I_{psat}) de pompe s'écrit de la façon suivante :

$$I_{psat}^{réelle} = \frac{\sigma_a(\lambda_l)}{\sigma_a(\lambda_l) + \sigma_e(\lambda_l)} \frac{h.c}{(\sigma_a(\lambda_p) + \sigma_e(\lambda_p)).\lambda_p.\tau} \quad \text{Equation II.C.11}$$

Dans ce qui suit, nous discuterons du paramètre I_{psat} « hors régime laser » qui est plus souvent utilisé que le second. L'utilisation de la relation II.C.11 nécessite la connaissance de la longueur d'onde laser qui dépend des conditions de pompage et des caractéristiques du cristal utilisé (épaisseur, concentration en terre rare, conductivité thermique, effet de lentille thermique...). Tous ces paramètres devraient être pris en compte pour estimer précisément le potentiel laser des différents cristaux dopés terres rares, mais l'approche qui suit permet d'obtenir des tendances claires pour comparer les matériaux.

Les valeurs de sections efficaces d'absorption ainsi que les durées vies présentes dans la littérature, pour différentes matrices dopées Yb³⁺ sont récapitulées dans le tableau II.C.2.

	λ_p (nm)	τ (ms)	$\sigma_a(\lambda_p)$ (E ⁻²⁰ cm ²)	I_{psat} (kW.cm ²)
YAG	968	0.8 ^{a)}	0.94 ^{a)}	27.3
	941		0.94 ^{a)}	28.1
GdCOB	976	2.44 ^{b)}	1.12 ^{b)}	7.4
YSO	X 977.5	0.7 ^{a)}	2.3 ^{a)}	12.6
	Y 977.5		0.86 ^{a)}	33.8
	Z 977.5		1.97 ^{a)}	14.7
CAIGO	π 979	0.42 ^{c)}	2.74 ^{c)}	17.6
	σ 979		0.98 ^{c)}	49.3
S-FAP	985	1.14 ^{d)}	10 ^{d)}	1.8
YAB	975	0.68 ^{e)}	3.4 ^{e)}	8.8
BOYS	975	1.24 ^{b)}	0.94 ^{b)}	17.5
SYS	979	0.82 ^{b)}	0.5 ^{b)}	49.5
YAP	962	0.42 ^{b)}	1.31 ^{b)}	37.6
CaF ₂	980	2.1	0.54	17.9

a) [Haumesser200], b) [Gaumé2002], c) [Petit2005] [Zaouter2005], d)[Yiou2005], e) [Krupke2000] [Gaumé2002]

Tableau II.C.2 : Intensités de saturation de pompe pour différents matériaux lasers dopés Yb³⁺

Nous y avons également reporté les valeurs des intensités de saturation de pompe calculées à partir de l'équation II.C.10. D'après l'équation II.C.10, plus la section efficace d'absorption ainsi que la durée de vie du niveau émetteur de l'ion terre rare considéré sont importants, plus l'intensité requise pour obtenir l'inversion de population nécessaire à l'obtention de l'effet laser est faible.

Les sections efficaces d'absorption du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ sont faibles mais, alliées à la longue durée de vie radiative de 2.1ms, l'intensité de saturation de pompe de ces cristaux est de 17.9 kW.cm^2 . Cette valeur est trois fois inférieure à celle obtenue à partir des SYS, deux fois plus faible que celle calculée sur le YAP et 1.5 fois plus petite que celle du YAG. Elle est proche de celle calculée sur une des polarisations du CALGO, mais est cependant dix fois plus élevée que celle obtenues sur le S-FAP.

Le S-FAP présente en effet, une très faible intensité de saturation de pompe qui va être favorable pour l'émission laser aux courtes longueurs d'ondes (autour de 980nm) [Yiou2005]. Ce matériau non dopé présente cependant une conductivité thermique 5 fois inférieure à celle mesurée sur le CaF_2 (tab. II.C.1).

C.3. Bilan sur les potentialités lasers du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$

Bien que l'ion ytterbium dans la matrice de CaF_2 ait des sections efficaces relativement faibles, sa conductivité thermique, sa longue durée de vie (2.1ms) ainsi que les bandes larges en absorption et en émission, en font un concurrent sérieux pour les systèmes lasers actuels. Les caractéristiques spectroscopiques et thermomécaniques de cette matrice dopée Yb^{3+} , ainsi que celles d'autres matrices sont récapitulées dans le tableau II.C.3.

Sa bonne conductivité thermique associée à ces bandes d'absorption larges est très favorable pour la réalisation de systèmes lasers en pompage diode de forte puissance. Les courbes de gain plates permettent quant à elles de prédire la réalisation de lasers accordables sur une large bande spectrale. Ces bandes larges font du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ un candidat très intéressant pour la réalisation de sources femto-secondes. L'ion ytterbium dans la fluorine présente de plus une longue durée de vie qui va permettre un stockage important de l'énergie favorisant la génération d'impulsions lasers avec des puissances crêtes élevées en régime déclenché et d'amplificateurs en régime impulsionnel.

Le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ présente, cependant, des inconvénients inhérents aux systèmes lasers quasi-trois niveaux. Ce type de laser admet des seuils élevés dus aux processus de réabsorption qui viennent s'opposer à l'inversion de population, en réduisant l'efficacité du pompage laser. Différentes possibilités sont cependant envisageables pour améliorer ces systèmes. La première consiste à codoper le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ avec une autre terre rare ayant des sections efficaces d'absorption plus élevées. Le pompage laser aura alors lieu sur le codopant qui transférera son énergie vers l'ytterbium. Cette voie d'exploration sera introduite au cours du paragraphe F. L'autre moyen pour obtenir de plus fortes inversions de population consiste à travailler en optique guidée, cette seconde alternative sera traitée tout au long du chapitre III.

	Acronyme	λ_p (nm)	σ_a (λ_p) (E ⁻²⁰ cm ²)	τ (ms)	κ^* (W/m/K)	I _{psat} (kW.cm ²)	Références
YLiF ₄	YLF	960 (π)	0.88	1.6	4.3	14.7	[Bensalah2004]
		960 (σ)	0.44			29.4	
LuLiF ₄	-	958 (π)	0.36	1.6	-	36	[Bensalah2004]
		958 (σ)	0.34			38.1	
BaY ₂ F ₈	-	960 (X)	0.34	1.9	-	32	[Bensalah2004]
		960 (Y)	0.76			14.3	
		960 (Z)	0.44			24.8	
KY ₃ F ₁₀	-	975	0.84	1.4	-	17.3	[Bensalah2004]
		966	0.72			20.4	
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	YAG	968	0.94	0.8	10.7	27.3	[Haumesser2000]
		941	0.94			28.1	
Ca ₄ Gd(BO ₃) ₃ O	GdCOB	976	0.87	2.7		8.7	[Haumesser2000][Gaumé2002]
			1.12	2.44	2	7.45	
Y ₂ SiO ₅	YSO	977.5 (X)	2.3	0.7	4.4	12.6	[Haumesser2000]
		977.5 (Y)	0.86			33.8	
		977.5 (Z)	1.97			14.7	
CaGdAlO ₄	CAIGO	979 (π)	2.74	0.42	-	17.6	[Petit2005] [Zaouter2005]
		979 (σ)	0.98			49.3	

Sr ₅ (PO ₄) ₃ F	S-FAP	985	10	1.14	2	1.8	[Yiou2005]
KGd(WO ₄) ₂	KGW	981	1.2	0.6	3.8	28.1	[Gaumé2002]
YAl ₃ (BO ₃) ₄	YAB	975	3.4	0.68	4	8.8	[Krupke2000][Gaumé2002]
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	GGG	971	0.66	0.8	8	38.8	[Chénais2003][Gaumé2002]
Sr ₃ Y(BO ₃) ₃	BOYS	975	0.3	1.24	1.75	54.8	[Gaumé2002]
SrY ₄ (SiO ₄) ₃ O	SYS	979	0.5	0.82	1.9	49.5	[Gaumé2002]
YAlO ₃	YAP	962	1.31	0.42	11	37.6	[Gaumé2002]
CaF ₂	-	980	0.54	2.1	10	17.9	

* La conductivité thermique a été mesurée sur des matrices non dopées

L'intensité de saturation de pompe a été calculée à l'aide de la relation II.C.10.

Tableau II.C.3 : Récapitulatif de quelques propriétés des matrices lasers actuelles

D. Tests lasers réalisés sur les cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$

D.1. Essais lasers en pompage Sa :Ti

D.1.1. Dispositif expérimental

Comme il peut être observé sur la figure II.B.6, l'ion ytterbium trivalent présente deux maxima d'absorption situés à environ 920 et 980nm. Bien que les sections efficaces d'absorption à 980nm sont plus importantes que celles à 920nm, nous avons décidé d'entreprendre les premiers essais lasers en pompant à 920nm afin d'obtenir un plus large domaine d'accordabilité.

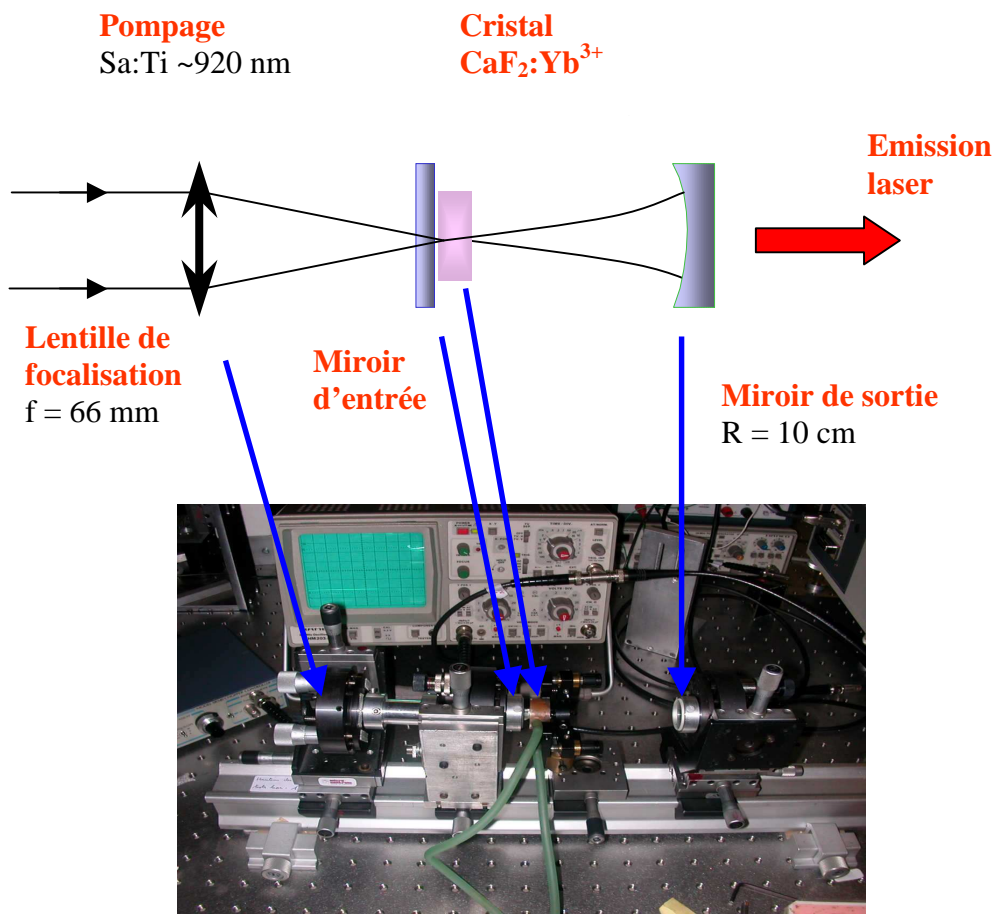


Figure II.D.1 : Schéma de la cavité laser en pompage Sa :Ti

Le schéma de la cavité laser est présenté sur la figure II.D.1. Elle est composée en entrée d'un miroir dichroïque plan-plan et en sortie d'un miroir plan-concave de rayon de courbure égal à 10cm. Afin de s'affranchir au maximum des effets thermiques (lentille, fracture des cristaux sous l'effet du flux de pompe), les cristaux sont collés à l'aide de laque d'argent sur un doigt froid en cuivre, refroidi grâce à une circulation d'eau. De cette manière, les échantillons sont maintenus à environ 15°C .

Les premiers essais lasers ont été réalisés sur des cristaux ayant été polis au préalable au sein du laboratoire mais sans avoir subi de traitements antireflets, ce qui va augmenter les pertes et par conséquent les seuils lasers. Au sein de la cavité laser, les cristaux sont montés le plus proche possible du miroir d'entrée, c'est à dire au waist du résonateur.

D.1.2. Résultats lasers

Les meilleurs résultats lasers, en terme d'efficacité de pompage et de puissance, ont été obtenus à partir d'un cristal d'épaisseur 3.2 mm, dopé 1.7%at. en Yb^{3+} (4.1×10^{20} ions/ cm^3), en utilisant un coupleur de sortie de 4% de transmission. Le faisceau de pompe est focalisé sur la face d'entrée du cristal à l'aide d'une lentille de focale 6.6cm conduisant à un waist de l'ordre de $39\mu\text{m}$. A 920nm, le laser Sa :Ti a une puissance de 1.1W, la densité de puissance est donc de $23\text{kW}/\text{cm}^2$. La courbe de rendement en fonction de la puissance de pompe absorbée est présentée sur la figure II.D.2.

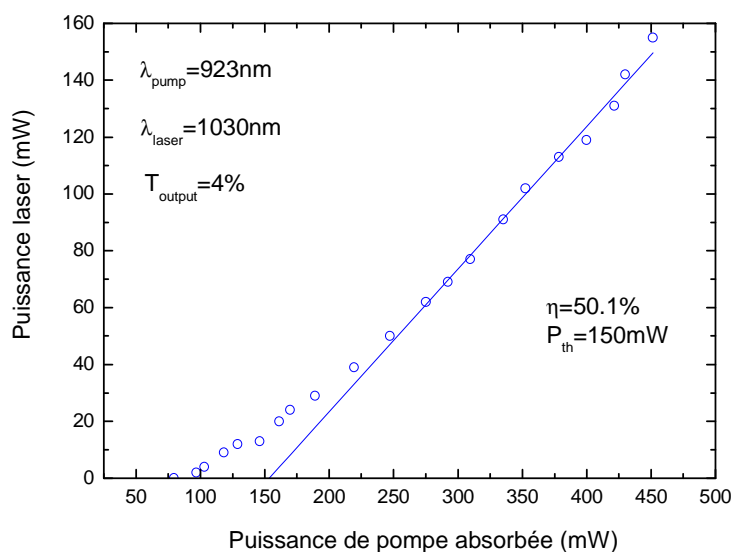


Figure II.D.2 : Courbe de rendement d'un cristal de $\text{CaF}_2 : 1.7\%\text{at. Yb}^{3+}$, $ep = 3.2\text{mm}$.

Sans aucun élément sélectif dans la cavité, l'émission laser a été obtenue à 1030nm avec un bon rendement en puissance absorbée allant jusqu'à 50% ainsi que des faibles puissances de pompe seuils absorbées, de 150mW. Sur un passage du faisceau de pompe, le cristal utilisé absorbe 30% de la puissance. Le miroir de sortie de la cavité présente une transmission de 0.5% à la longueur d'onde de pompe et par conséquent, la puissance de pompe absorbée par le cristal peut être considérée égale à 51%. Cette valeur est cependant maximale, donc pessimiste, car il faudrait tenir compte du recouvrement du faisceau de pompe sur le cristal lors de son second passage afin de réellement quantifier la puissance absorbée totale.

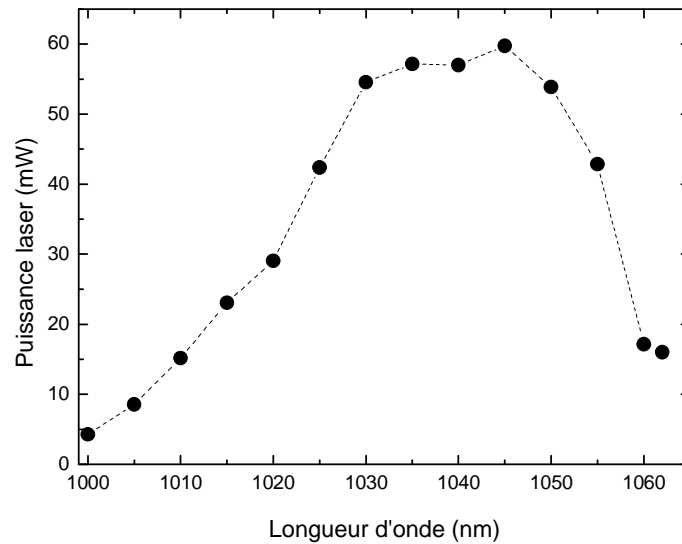


Figure II.D.3 : Accordabilité laser mesurée sur un cristal de $\text{CaF}_2 : 1.7\% \text{at. Yb}^{3+}$, $e_p = 3.2\text{mm}$

A l'aide d'un filtre de Lyot comme élément sélectif, un large domaine d'accordabilité s'étendant de 1000 à 1060nm a pu être obtenu. Les résultats sont présentés sur la figure II.D.3.

L'introduction d'un élément sélectif dans la cavité entraîne des pertes qui font chuter la puissance de sortie à 1030nm de 160mW à environ 60mW. La courbe d'accordabilité est plate entre 1030 et 1050nm, mais il faut tenir compte de sa déformation induite par la réponse des optiques. La transmission du coupleur de sortie à 1030nm est en effet de l'ordre de 4% alors qu'à 1060nm, elle a une valeur proche de 27%. L'utilisation d'un coupleur de sortie ayant une courbe de transmission plate permettrait d'augmenter fortement ce domaine

d'accordabilité. On peut donc espérer pouvoir encore augmenter ce domaine, ce qui va être très favorable pour la réalisation d'impulsions brèves.

L'étude a été poursuivie sur une large gamme de cristaux, dont les caractéristiques et les performances sont reportées dans le tableau II.D.1.

Il est difficile de pouvoir discuter précisément des performances lasers de nos cristaux puisque au cours de nos expériences une quantité importante de paramètres dont il faudrait tenir compte, varie (taille des modes, effets thermiques, qualité du polissage et pertes de propagation variant suivant les cristaux...). Nous pouvons cependant discuter des tendances en fonction des paramètres de notre système (concentration et épaisseur des cristaux, coupleur de sortie...).

	C. (%)	Ep. (mm)	T _e (λ_p) (%)	T _s (λ_p) (%)	T _e (λ_l) (%)	T _s (λ_l) (%)	Lentille focale (mm)	λ_p (nm)	λ_l (nm)	Seuil et rendement en puissance incidente	Seuil et rendement en puissance absorbée	Abs. (%)
χ_1	1.7	3.2	70	0.5	1.5	4	66	920	1030	210mW 20.6%	130mW 50.1%	30
χ_2	1.7	3.2	70	0.5	1.5	4	50.2	920	1030	270mW 16.0%	185mW 25.5%	43
χ_3	4.4	1.5	70	0.5	1.5	4	50.2	920	1030.5	140mW 13.5%	60mW 31.1%	56
χ_4	4.4	3.9	70	0.5	1.5	4	50.2	920	1035	210mW 13.4%	95mW 29.7%	60
χ_5	4.4	3.9	70	0.5	1.5	4	66	920	1030	235mW 23.0%	180mW 29.6%	53.06
χ_6	4.5	2.6	70	0.5	1.5	5	50.2	920	1035	200mW 11.8%	110mW 21.7%	73.7
χ_7	5.0	2.4	70	0.5	1.5	5	50.2	920	1030	100mW 21.0%	70mW 30.5%	73.33
χ_8	5.7	3.3	70	0.5	1.5	3	60	920	1026	380mW 18.6%	320mW 22.1%	60

	C. (%)	Ep. (mm)	$T_e(\lambda_p)$ (%)	$T_s(\lambda_p)$ (%)	$T_e(\lambda_l)$ (%)	$T_s(\lambda_l)$ (%)	Lentille focale (mm)	λ_p (nm)	λ_l (nm)	Seuil et rendement en puissance incidente	Seuil et rendement en puissance absorbée	Abs. (%)
χ_9	6.7	0.4	70	0.5	1.5	3	50.2	920	1027	25mW 7.5%	>2mW >84.4%	25
χ_{10}	6.7	2.57	70	0.5	1.5	5	62.9	920	1032	190mW 21.2%	130mW 31.5%	73.13
χ_{11}	6.7	2.57	70	0.5	1.5	4	60	920	1031	120mW 12.2%	62mW 24.9%	60
χ_{12}	8.3	1.9	70	0.5	1.5	4	60	920	1030	315mW 6.9%	130mW 16.5%	55
χ_{13}	13.0	2.85	70	0.5	1.5	3	60	920	1026	260mW 21.4%	205mW 27.9%	80

T_e et T_s correspondent aux transmissions des miroirs d'entrée et de sortie

Les rendements et les seuils en puissance absorbée tiennent compte du retour de la pompe.

Abs. correspond à l'absorption de la puissance de pompe par le cristal sur un passage

Tableau II.D.1 : Cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ utilisés au cours des essais lasers

❖ Observation des tendances

Nous avons reporté sur la figure II.D.4, deux courbes de rendements lasers en puissance absorbée. Elles ont été obtenues dans les mêmes conditions sur deux cristaux dopés 4.4% at. en Yb^{3+} d'épaisseurs différentes, l'une de 1.5mm (χ_3) et l'autre de 3.9mm (χ_4). Les deux cristaux conduisent à des rendements similaires de l'ordre de 30% en puissance absorbée. Le cristal de plus grande épaisseur admet cependant, un seuil évidemment plus élevé, puisque plus d'ions doivent être portés dans l'état excité.

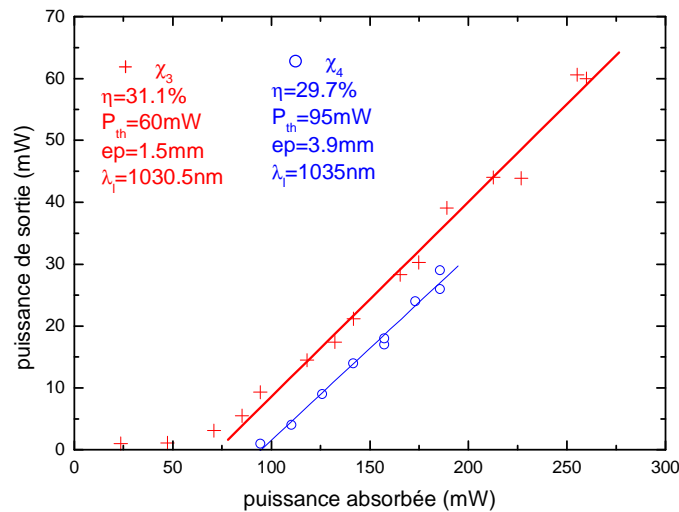


Figure II.D.4 : Courbes de rendements pour deux cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ de même concentration (4.4% at.) mais d'épaisseurs différentes

On constate que les longueurs d'ondes lasers diffèrent, elles sont situées à 1030.5nm dans le cas du cristal χ_3 (ép. 1.5mm) et à 1035nm pour χ_4 (ép. 3.9mm).

Lors de l'utilisation d'un cristal de plus faible épaisseur, la zone de gain est moins importante mais l'inversion de population pourra être plus homogène sur toute la longueur du cristal. Les pertes par réabsorption sont alors réduites et le système peut ainsi émettre à des plus courtes longueurs d'ondes (fig. II.C.1). Lorsque l'on substitue le cristal de 3.9mm par celui de 1.5mm d'épaisseur, dans les mêmes conditions de pompage, on observe ainsi un décalage en longueur d'onde d'émission vers des plus basses longueurs d'ondes.

Ce changement de longueur d'onde d'émission peut aussi être obtenu en faisant varier la taille du waist du faisceau de pompe. Sur la figure II.D5, on peut ainsi observer deux courbes de rendements effectués sur un même cristal dans les mêmes conditions, excepté que la lentille utilisée pour focaliser le faisceau de pompe présente une focale de 50.2mm pour χ_4 et de 66mm pour χ_5 . L'utilisation d'une lentille de plus petite focale conduit à une plus petite tache de focalisation et à un faisceau qui diverge plus rapidement.

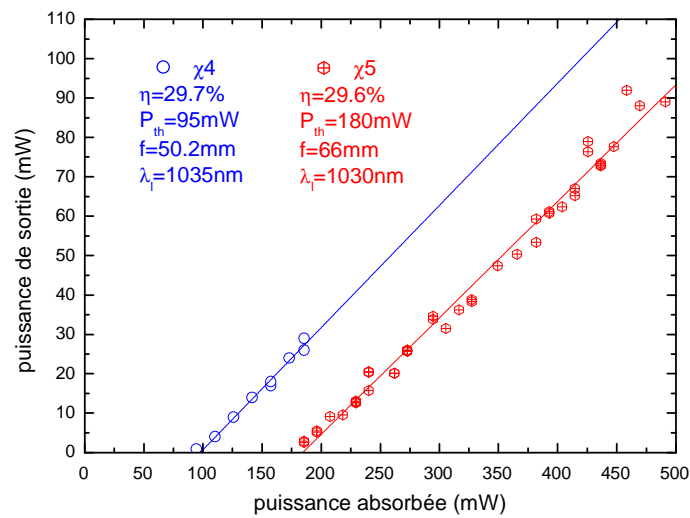


Figure II.D.5 : Courbes de rendements pour deux cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ de mêmes épaisseurs et concentrations (4.4%at., 3.9mm) mais en focalisant différemment le faisceau de pompe

Lors de l'utilisation de lentille de plus petites focales, on devrait assister à un décalage de l'émission laser vers des plus petites longueurs d'ondes puisqu'en focalisant plus fortement, la zone à gain va être moins importante, mais les valeurs de β vont y être élevées. Cependant, sans modifier la longueur de la cavité laser, le mode propre va rester identique, par conséquent, le gain sera élevé en son centre et de fortes pertes sont à prévoir sur ses ailes. Ces pertes peuvent expliquer que, dans le cas du cristal χ_4 , l'émission laser a lieu à une plus grande longueur d'onde. Le système peut également se mettre à osciller à 1035nm, car la fraction de population dans l'état excité est très élevée. Le spectre des sections efficaces de gain est alors structuré (fig.II.C.2), ce qui se traduit par une émission laser à 1035nm.

Le fait de focaliser plus fortement permet d'obtenir des seuils lasers plus faibles, mais les rendements en puissance absorbée varient peu. L'utilisation de la lentille de focale 66mm

(χ_5), a conduit en effet à un rendement en puissance absorbée de 29.6% et un seuil de 180mW alors que la lentille de focale 50.2mm (χ_4) a donné un rendement de 29.7% et un seuil de 95mW. Ceci s'explique par le fait que, lorsque l'on focalise plus fortement, la zone de gain est plus petite ; la densité de puissance de pompe est plus importante, ce qui se traduit par une diminution du seuil laser.

Le choix des cristaux va s'effectuer en fonction des besoins, si l'on souhaite obtenir de bons rendements lasers, il sera préférable d'utiliser des cristaux avec de grandes zones à gain, combinées à des concentrations élevées. Si l'on souhaite obtenir des longueurs d'ondes lasers courtes ($<1030\text{nm}$), de fortes intensités de pompe seront alors requises. Le blanchiment peut être réalisé en focalisant fortement la puissance de pompe sur les cristaux, ce qui signifie que le faisceau de pompe va rapidement diverger et par conséquent des cristaux de faibles épaisseurs sont requis. Il faudra alors travailler avec des cristaux fortement dopés et l'on sera limité par la conductivité thermique. Afin d'illustrer cela, nous avons réalisé des essais lasers sur un cristal dopé 6.7%at. en Yb^{3+} , d'épaisseur $400\mu\text{m}$.

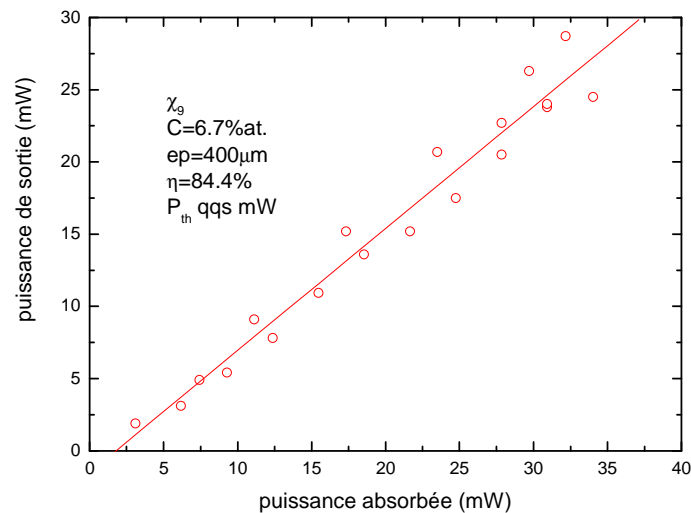


Figure II.D.6 : Courbe de rendement laser pour un cristal de CaF_2 :6.7% at. Yb^{3+} de $400\mu\text{m}$ d'épaisseur (χ_9)

Les essais ont permis d'obtenir l'émission laser à 1027nm avec un seuil en puissance absorbée de quelques milliwatts et un rendement de l'ordre de 85%. En diminuant, la taille des échantillons, des valeurs de fractions de population dans l'état excité plus élevées ont ainsi été obtenues. Les rendements en puissance absorbée sont élevés, mais sont cependant

très faibles en puissance incidente (7.5%) puisque le cristal absorbe très peu de la puissance de pompe.

Par conséquent, afin d'obtenir de meilleurs rendements en puissance incidente, il faut trouver un compromis entre la concentration et l'épaisseur. Pour cela, nous avons réalisé des essais sur un cristal plus fortement dopé, de concentration 13%at. et d'épaisseur 2.85mm (χ_{13}). Ce cristal nous a permis d'obtenir l'émission laser à 1027nm avec de meilleurs rendements en puissance incidente (27.9%). La puissance de pompe absorbée au seuil est cependant plus élevée que précédemment, puisqu'elle est de 205mW.

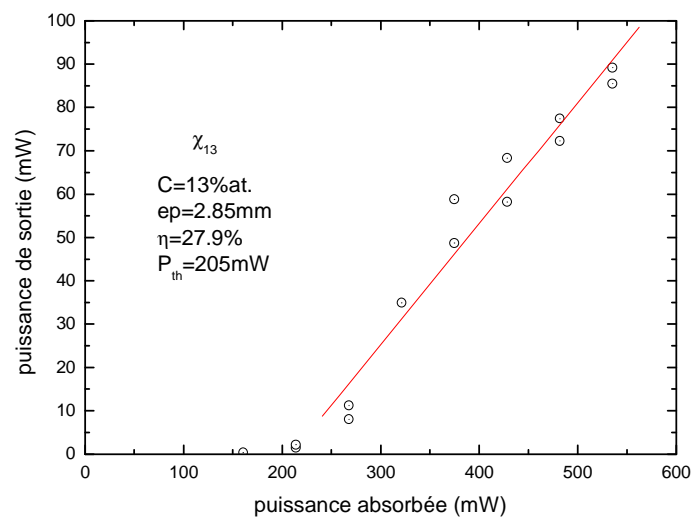


Figure II.D.7 : Courbe de rendement laser pour un cristal de CaF_2 :13% at. Yb^{3+} de 2.85mm d'épaisseur (χ_{13})

Il est difficile de comparer les performances lasers de deux cristaux, puisque par exemple, lors d'essais lasers en cavité plan concave, la taille du mode laser de la cavité varie très rapidement en fonction de la longueur de la cavité. Les seuils lasers sont de plus très fortement dépendants de la qualité des cristaux, mais aussi du poli.

Au cours de cette partie, nous avons cependant pu discuter de l'influence de l'épaisseur des cristaux, de la concentration mais aussi de la taille du faisceau de pompe. Au cours de la partie E, nous confirmerons théoriquement ces quelques résultats.

D.2. Tests lasers en pompage diode à 920nm

Des essais lasers en pompage diode ont été réalisés au sein du laboratoire. La diode à notre disposition est fibrée avec un diamètre de cœur de la fibre de $100\mu\text{m}$ et une ouverture numérique de 0.22 (Lumics LU0915M040). Elle émet théoriquement à 920nm avec une puissance de 4W lorsqu'elle est alimentée avec 6A.

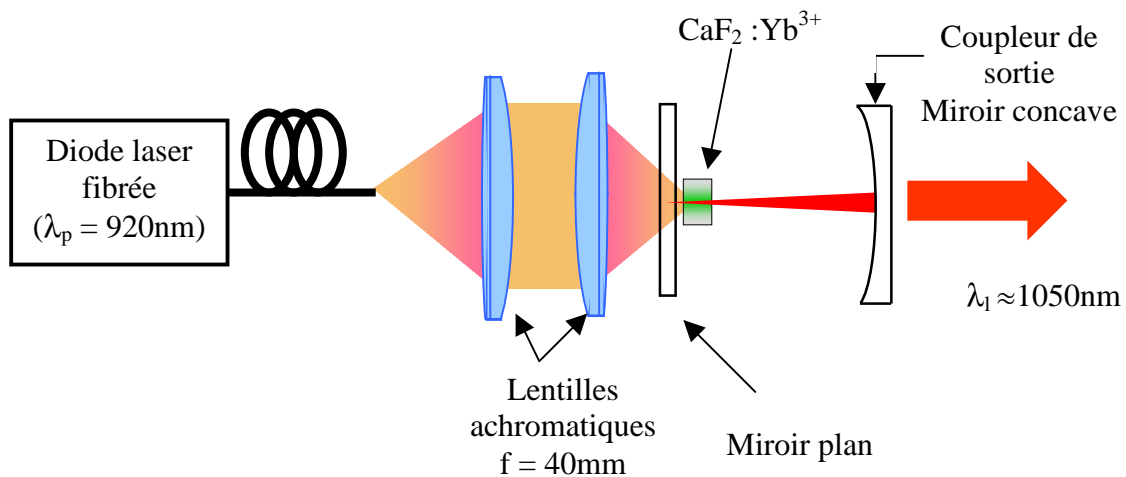


Figure II.D.8 : Schéma de la cavité laser en pompage diode

Les premiers essais lasers ont été menés à partir d'une simple cavité plan concave, schématisée sur la figure II.D.8. La collimation ainsi que la focalisation du faisceau de pompe sur le cristal ont été réalisées à l'aide d'un doublet de lentilles achromatiques de focales 40mm. Les cristaux sont refroidis de la même façon que pour les essais en pompage $\text{Sa}:\text{Ti}$, ils sont collés sur un étrier en cuivre dans lequel circule de l'eau à une température voisine de 15°C .

Nous nous sommes rapidement heurté à quelques problèmes. La diode ne délivrait qu'une puissance d'environ 3W et elle n'émettait pas à 920nm mais plutôt autour de 915nm, ce qui ne correspond pas à un maximum d'absorption de l'ytterbium dans le CaF_2 .

Le profil spectral qui a été mesuré à l'aide d'un analyseur de spectre utilisant un double monochromateur est présenté sur la figure II.D.9. Le signal de la diode a été recueilli à l'aide d'une fibre multimode, pour une puissance de l'ordre de 300mW.

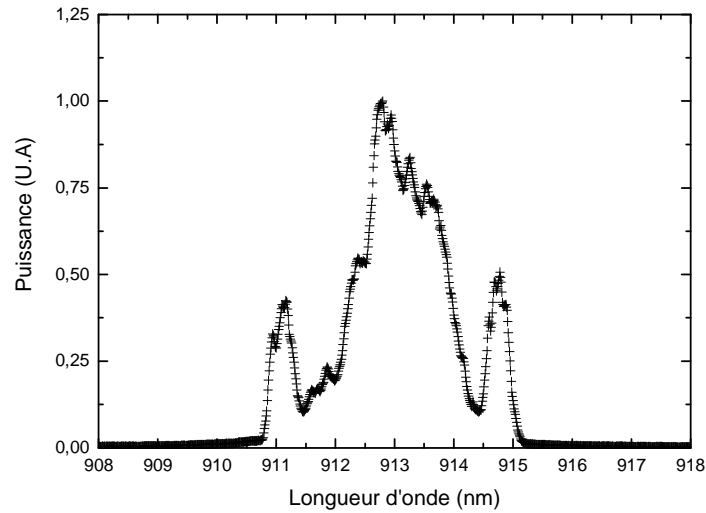


Figure II.D.9 : Profil spectral de la diode laser ($P \approx 300\text{mW}$ et $T = 25^\circ\text{C}$)

Pour une température de 25°C , la diode laser émet autour de 913nm avec une largeur spectrale d'environ 6nm . Les essais lasers ont été réalisés en imposant à la diode laser, une température de 40°C , ce qui conduit à une longueur d'onde d'émission centrée autour de 917.5nm .

L'échantillon utilisé est traité antireflet, dopé $5.2\%\text{at.}$ ($12.74 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^3$), et d'épaisseur 3.32mm . Le miroir de sortie présente une transmission de 1.6% à la longueur d'onde laser.

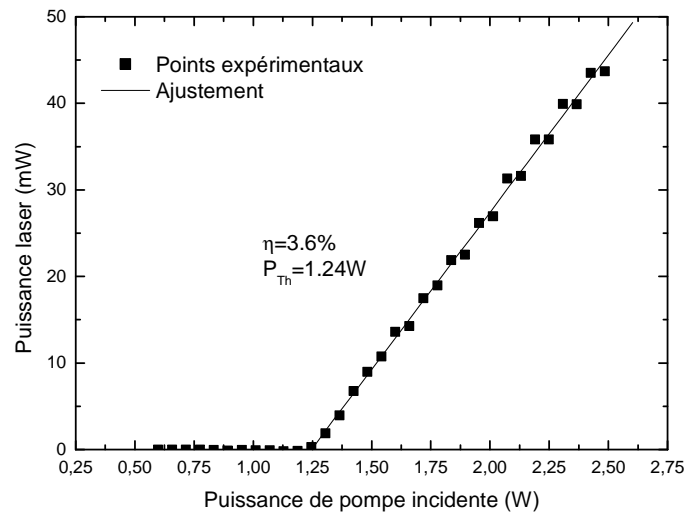


Figure II.D.10 : Courbe de rendement d'un cristal de $\text{CaF}_2 : 5.2\%\text{at. Yb}^{3+}$, d'épaisseur 3.32mm

En pompant à 917.5nm, nous avons pu observer l'émission laser à 1051nm sur un mode TEM_{00} . La longueur d'onde d'émission élevée signifie que le milieu à gain est peu inversé. De plus, les rendements obtenus sont faibles de l'ordre de 4% en puissance incidente et les seuils sont élevés (1.24W).

Afin d'optimiser le système, nous avons choisi de travailler avec des échantillons de plus faibles concentrations permettant d'abaisser le seuil laser. Les essais ont été réalisés sur un cristal dopé 1.7%at. en Yb^{3+} . De la même manière que précédemment, la collimation ainsi que la focalisation du faisceau de pompe sont assurées par deux lentilles achromatiques de focales 40mm, le rayon du faisceau de pompe est donc de $50\mu\text{m}$ au point de focalisation. Les résultats ainsi obtenus avec deux coupleurs de sortie de transmission 1 et 4% à la longueur d'onde laser sont présentés sur la figure II.D.11.

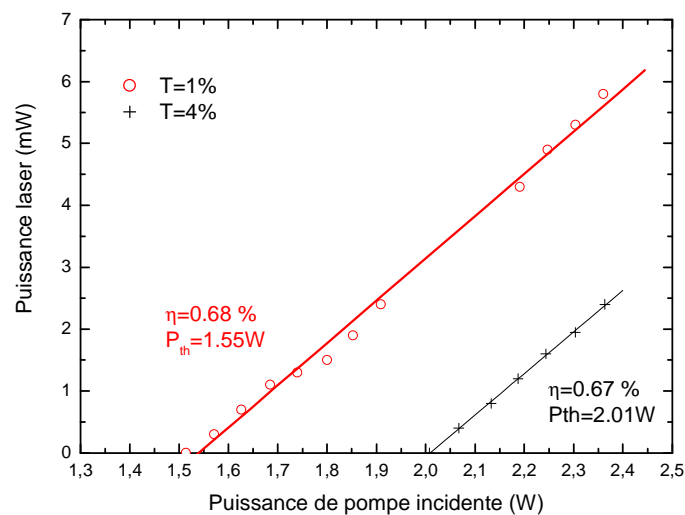


Figure II.D.11 : Courbes de rendement d'un cristal de CaF_2 :1.7%at. Yb^{3+} , d'épaisseur 2.1mm

L'émission laser a pu être obtenue autour de 1030nm, par conséquent en réduisant la concentration nous avons pu augmenter la fraction de population dans l'état excité et donc l'efficacité de pompage. Bien que cela ne soit pas le cas, l'utilisation d'un coupleur de sortie de plus grande transmission devrait conduire à une variation du rendement laser. Les coupleurs utilisés ont cependant des spectres de transmission différents, le coupleur de 1% présente une transmission de 25% à la longueur d'onde de pompe alors que celle du coupleur de 4% est de 0%.

Quelle que soit la valeur de la transmission du coupleur de sortie à la longueur d'onde laser, les rendements obtenus sont cependant faibles. Ces valeurs peuvent s'expliquer par la forte divergence de la diode laser, par conséquent nous avons décidé de travailler avec des échantillons plus courts. Nous avons alors opté pour des cristaux d'épaisseurs inférieures au millimètre et pour avoir suffisamment de gain, nous avons réalisé les mesures sur un cristal dopé 12%at. en Yb^{3+} .

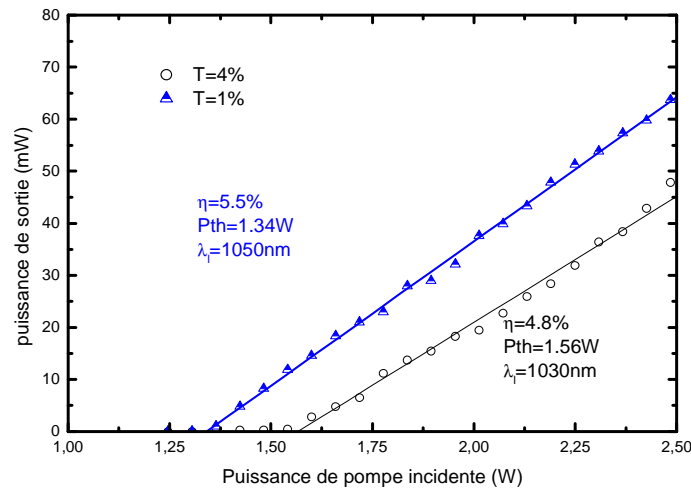


Figure II.D.12 : Courbes de rendement d'un cristal de CaF_2 :12%at. Yb^{3+} , d'épaisseur 0.98mm

De cette manière, les rendements lasers ont pu être grandement améliorés et les seuils lasers réduits. De la même façon que précédemment en augmentant la valeur du coupleur de sortie, on accroît les pertes et par conséquent pour pouvoir obtenir l'effet laser, le gain requis est plus important, ce qui entraîne une augmentation du seuil. En insérant des pertes, le système devrait émettre à des longueurs d'ondes plus élevées, ceci n'est pourtant pas le cas. Cela peut s'expliquer par la transmission des miroirs à la longueur d'onde de pompe. En effet, les coupleurs de 1 et 4% présentent une réflectivité différente de respectivement 70% et 87% à la longueur d'onde de pompe. Par conséquent, le retour du mode de pompe va permettre dans le cas du miroir de 4% d'améliorer les performances lasers en homogénéisant l'inversion de population dans la zone à gain.

Pour augmenter le gain, des cristaux très fortement dopés en ions terres rares pourraient être utilisés. Pour cela nous avons testé dans le cadre de cette étude, un cristal de CaF_2 dopé à 25%at. en ytterbium. Cet échantillon s'est fracturé sous l'effet du pompage par

diode laser. Ceci peut s'expliquer par une charge thermique plus importante (l'échantillon absorbe plus) et par une conductivité thermique plus faible que celles des cristaux moins dopés. On ne peut pas envisager utiliser des cristaux plus fortement dopés, puisque l'on s'approche de la limite de dopage [Sobolev1978].

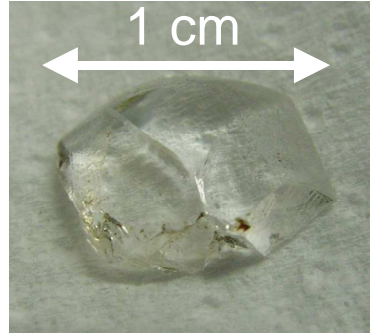


Figure II.D.13 : Cristal fracturé de CaF_2 :25%at. Yb^{3+}

Les premiers essais lasers en pompage diode à 917.5nm nous ont conduit à des faibles rendements ainsi que des seuils de puissance de pompe élevés. Afin de comprendre l'origine de ces faibles performances, un modèle laser quasi-trois niveaux a été réalisé et va être à présent introduit.

E. Modélisation du fonctionnement laser quasi-trois niveaux

Au cours de cette partie, un modèle réalisé sous *Mathematica 4* va être présenté, validé et extrapolé afin, principalement, de comprendre les résultats lasers obtenus en pompage diode sur le cristal de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$.

E.1. Présentation du modèle numérique

E.1.1. Historique

Le premier article de modélisation d'un laser quasi-trois niveaux date de 1965, a été réalisé par W.W. Rigrod. Par la suite, une quantité importante d'articles théoriques a porté sur ce type de lasers, certains ont pour but de simuler le seuil [Fan1987] ou de prédire l'accordabilité [Peterson1997] ou encore d'évaluer le potentiel de matériaux lasers via par exemple le calcul des puissances lasers attendues [Brenier2001] [Boulon2001]. Des modèles plus complets ont été mis en place dans le courant des années 2000 [Schellhorn2002] [Augé2000] [Brenier2001] [Yiou2005], ils tiennent compte de la distribution spatiale de la pompe et du mode laser, c'est à dire des variations radiales et longitudinales. On peut par exemple citer le modèle de F. Augé et al. sur la simulation d'un laser quasi-trois niveaux pompé par diode [Augé2000]. Il tient compte des effets de réabsorption, du profil en température, de la brillance de la pompe ainsi que des paramètres spatiaux du mode laser de la cavité et de la pompe.

E.1.2. Approche utilisée

❖ Principe du calcul

Pour réaliser cette étude, nous sommes partis du modèle de W.W. Rigrod [Rigrod1965] en ajoutant certaines hypothèses. Afin de pouvoir par la suite, modifier le profil du mode de propagation selon le pompage par diode laser fibrée ou par $\text{Sa}:\text{Ti}$, nous avons tenu compte des variations radiales et longitudinales de l'intensité des faisceaux et de la population des niveaux.

Dans l'optique de réduire le temps de calcul, nous avons réalisé un modèle numérique et non analytique. La cavité est donc représentée par un maillage de cases de dimension dr sur dz (fig. II.E.1).

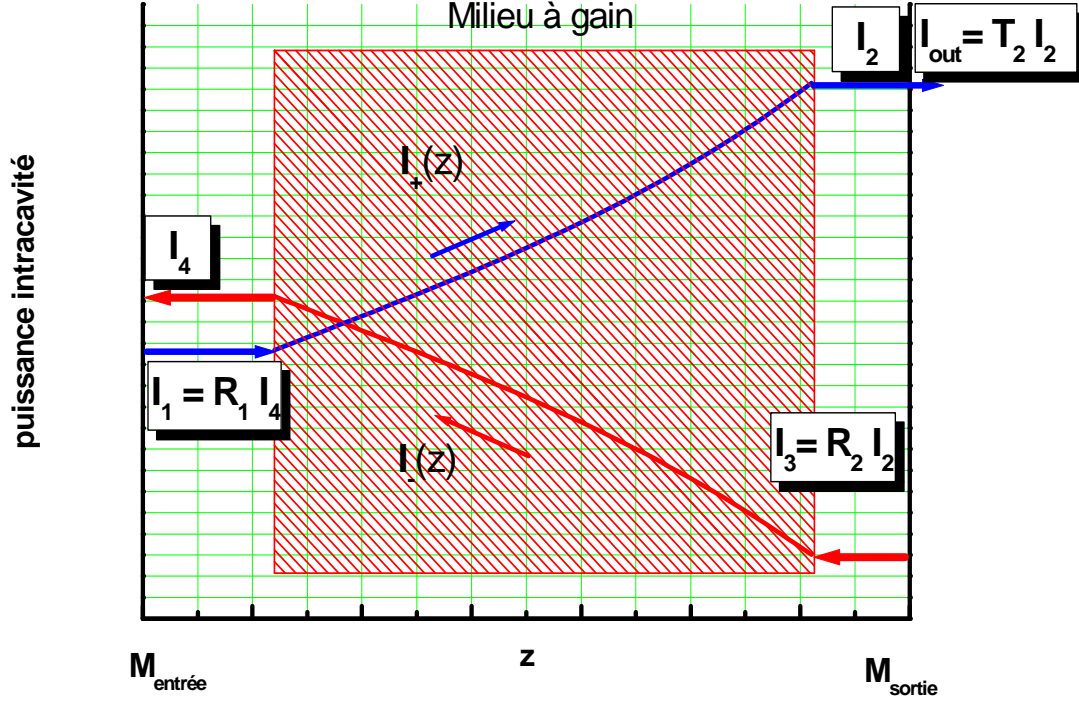


Figure II.E.1 : Schéma de la cavité laser utilisée pour notre modèle

La cavité considérée est composée d'un miroir d'entrée $M_{\text{entrée}}$, de sortie M_{sortie} ainsi que d'un milieu à gain. $M_{\text{entrée}}$ et M_{sortie} ont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission R_1 , T_1 et R_2 , T_2 à la longueur d'onde laser.

On considère deux ondes associées au mode laser dans la cavité d'intensité $I_+(z)$ et $I_-(z)$ qui caractérisent toutes les ondes allant respectivement dans le sens positif et dans le sens négatif (Par sens positif, on sous-entend que l'onde se propage du miroir d'entrée vers le miroir de sortie.).

Le calcul est mené de la façon suivante. On considère pour commencer le calcul que tous les ions présents dans la zone à gain sont dans l'état fondamental. Le faisceau de pompe traverse le milieu et engendre une variation du profil de population. Le calcul du mode laser s'effectue dans un second temps. L'intensité du mode laser s'amplifie lors de sa propagation

et entraîne à son tour, via les processus d'émission et d'absorption, une variation de l'inversion de population dans la zone à gain. Ce calcul itératif prend fin lorsque le régime stationnaire est atteint, c'est à dire lorsque pour chaque tranche z de notre maillage, le produit de l'onde laser aller I_+ par l'onde retour I_- est constant.

$$I_+(z).I_-(z) = C^{ste} \quad \text{Equation II.E.1}$$

Nous allons à présent introduire les équations de base utilisées dans le modèle.

❖ Equations utilisées

Le milieu à gain est caractérisé par les équations de population standards. N_0 et N_1 correspondent respectivement aux nombres d'ions par unité de volume dans l'état fondamental et excité. Etant donné que les résultats expérimentaux ont été obtenus à partir de pompage Sa :Ti et diode laser fibrée, le problème sera traité en fonction des coordonnées radiales r et longitudinales z .

Hors équilibre, la variation du nombre d'ions dans l'état fondamental en fonction du temps, s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{dN_0(r, z)}{dt} = (\sigma_e(\lambda_p)N_1(r, z) - \sigma_a(\lambda_p)N_0(r, z)) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + (\sigma_e(\lambda_l)N_1(r, z) - \sigma_a(\lambda_l)N_0(r, z)) \frac{I_l(r, z)}{E_l} + \frac{N_1(r, z)}{\tau} \quad \text{Equation II.E.2}$$

$N_0(r, z)$ est fonction de $N_1(r, z)$, des sections efficaces d'absorption et d'émission aux longueurs d'ondes de pompe ($\sigma_a(\lambda_p)$ et $\sigma_e(\lambda_p)$) et lasers ($\sigma_a(\lambda_l)$ et $\sigma_e(\lambda_l)$), ainsi que des intensités de pompe ($I_p(r, z)$) et lasers ($I_l(r, z)$). E_p et E_l sont respectivement les énergies d'un photon à λ_p et à λ_l . τ est le temps de vie d'un ion dans l'état excité

Afin de simplifier le calcul, nous avons toujours estimé que nous étions en régime stationnaire. Ceci n'est pas vrai au début du calcul, mais d'une tranche à l'autre, donc lors du passage de dz à $dz+1$, on peut supposer cette approximation comme étant vraie, si les pas utilisés sont suffisamment petits pour qu'il y ait très peu de variations des différents paramètres (profils de pompe, de population et du mode laser).

L'équation II.E.2 peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$N_0(r, z) = N_T \frac{\sigma_e(\lambda_p) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + \sigma_e(\lambda_l) \frac{I_l(r, z)}{E_l} + \frac{1}{\tau}}{(\sigma_a(\lambda_p) + \sigma_e(\lambda_p)) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + (\sigma_a(\lambda_l) + \sigma_e(\lambda_l)) \frac{I_l(r, z)}{E_l} + \frac{1}{\tau}} \quad \text{Equation II.E.3}$$

$$N_T = N_0(r, z) + N_1(r, z) \quad \text{Equation II.E.4}$$

N_T correspond au nombre d'ions total par unité de volume.

L'évolution des intensités de pompe et lasers le long de l'axe de propagation, s'expriment de la façon suivante :

$$\frac{dI_p(r, z)}{dz} = (\sigma_e(\lambda_p)N_1(r, z) - \sigma_a(\lambda_p)N_0(r, z) - h_p)I_p(r, z) \quad \text{Equation II.E.5}$$

$$\frac{dI_l(r, z)}{dz} = (\sigma_e(\lambda_l)N_1(r, z) - \sigma_a(\lambda_l)N_0(r, z) - h_l)I_l(r, z) \quad \text{Equation II.E.6}$$

h_l et h_p sont les pertes de propagation dans le milieu à gain en cm⁻¹, aux longueurs d'ondes lasers et de pompe.

Toujours dans le but de simplifier la modélisation, nous avons considéré les variations radiales et longitudinales des modes de pompe et lasers comme étant très faibles d'une tranche à l'autre du maillage. Ceci nous a permis de réaliser un développement limité des intensités de pompe et du mode laser.

Ainsi, si on considère des modes gaussiens pour la pompe et le laser, leur intensité s'écrit de la façon suivante :

$$I_{p/l}(r, z) = I_{0p/l}(r, z) \cdot (1 + (\sigma_e(\lambda_{p/l})N_1(r, z+1) - \sigma_a(\lambda_{p/l})N_0(r, z+1) - h_{p/l})dz)$$

$$\text{Equation II.E.7}$$

Avec
$$I_{0p/l}(r, z) = f(z-1) \left(\frac{\omega_{0p/l}}{\omega_{p/l}(z)} \right)^2 \exp \left[-2 \left(\frac{r-r_0}{\omega_{p/l}(z)} \right)^2 \right] \quad \text{Equation II.E.8}$$

et
$$f(z-1) = \frac{\int_{\theta}^{2\pi} \int_r^{\infty} I_{p/l}(r, z-1) d\theta dr}{\int_{\theta}^{2\pi} \int_r^{\infty} \left(\frac{\omega_{0p/l}}{\omega_{p/l}(z)} \right)^2 \exp \left[-2 \left(\frac{r-r_0}{\omega_{p/l}(z)} \right)^2 \right] r dr d\theta} \quad \text{Equation II.E.9}$$

$\omega_{p/l}(z)$ représente la divergence du faisceau de pompe (indice p) et laser (indice l). $\omega_{0p/l}$ correspond au waist du faisceau de pompe et laser, r_0 est la coordonnée radiale au point de focalisation de la pompe sur l'échantillon.

Tout au long de nos calculs, nous avons considéré des profils de modes de pompe et lasers gaussiens, ce qui est valable dans le cas des cavités lasers avec un pompage Sa :Ti ou par diode laser fibrée.

La fonction $f(z)$ permet de prendre en compte le changement de densité de puissance de la pompe et du signal laser lors de la propagation des modes suivant z . Ce changement de densité de puissance qui découle de la divergence des modes lors de leur propagation doit être pris en compte pour le calcul laser, il permet de considérer le réarrangement de la puissance qui a lieu lors de la propagation d'un mode dans une cavité laser. Le dénominateur correspond à la puissance d'une gaussienne en z qui aurait une intensité en $r = 0$, égale à 1. Dans notre cas, nous avons considéré une gaussienne, car les modes de pompes étaient gaussiens et nous avons forcé notre système à osciller sur un mode TEM_{00} .

Sachant que suivant r et z , d'une tranche à la suivante, le profil de pompe varie très peu, on peut déterminer la valeur de $f(z)$ à l'aide non pas d'une intégrale mais d'une somme discrète.

$$f(z) = \frac{2\pi \sum_r^{r_{\max}} I_{p/l}(r, z) r}{\pi \omega_{0p/l}^2} \quad \text{Equation II.E.10}$$

Afin de tenir compte de la divergence radiale des modes de pompe et laser, nous avons considéré la variation du waist suivant z ($\omega_{p/l}(z)$) ainsi que la brillance de la source dont le paramètre M^2 rend compte.

Le waist s'exprime en fonction de la longueur de Rayleigh (Z_R), de z , de z_0 et ω_0 . z_0 est la coordonnée longitudinale du point de focalisation du faisceau considéré sur le cristal utilisé. ω_0 correspond au waist du faisceau de pompe au point de focalisation (z_0). Il est égal à ω_{0p} ou ω_{0l} suivant si on considère le mode de pompe ou le mode laser. n représente l'indice de réfraction du matériau pour une longueur d'onde donnée.

$$\omega_p(z) = \omega_{0p} \sqrt{1 + (M^2(z - z_0)/(n.Z_{RP}))^2} \quad \text{Equation II.E.11}$$

La longueur de Rayleigh ainsi que la valeur du M^2 à la longueur d'onde de pompe s'expriment de la façon suivante :

$$Z_{RP} = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad \text{Equation II.E.12}$$

$$\text{et} \quad M^2 = \frac{\pi \omega_{0p} \theta}{\lambda_p} \quad \text{Equation II.E.13}$$

θ est le demi-angle de divergence du faisceau de pompe. M^2 vaut 1 dans le cas d'un faisceau Gaussien pur (Sa :Ti) et est supérieur à 1 dans les autres cas.

Après avoir vu la démarche de notre calcul ainsi que les équations utilisées, la validation va être présentée.

❖ Validation du modèle en pompage Sa :Ti

Le modèle a été appliqué à des paramètres issus d'un article complet de modélisation laser de l'Yb³⁺ dans le S-FAP [Yiou2005]. Le modèle présenté par S. Yiou et al. a été développé afin d'optimiser l'émission laser à 980nm dans le S-FAP:Yb³⁺ à la fois en pompage diode et Sa :Ti. Les auteurs de cette étude ont ainsi mis au point un modèle rendant bien compte de la réalité.

Les paramètres utilisés sont reportés dans le tableau II.E.1, à titre comparatif, nous y avons aussi ajouté les paramètres du CaF₂:Yb³⁺.

Dans le calcul, nous avons considéré que le waist des modes de pompe et lasers se trouve au milieu du cristal. Le beam waist de pompe est de 80µm alors que celui du mode laser est de 40µm. Les premiers calculs (fig. II.E.2) qui permettent d'observer l'effet du retour de la pompe sur les rendements et les seuils laser du S-FAP :Yb³⁺, ont été effectués en considérant un cristal d'épaisseur 4.3mm, de concentration en ytterbium trivalent de $1.9 \cdot 10^{20}$ ions cm⁻³. Le pas suivant z est de 100 micromètres, et de 5µm suivant r . Les premières courbes ont été calculées en prenant un coupleur de sortie de 5% et des pertes de propagation de 1% sur un aller-retour du mode laser dans la cavité. Le paramètre M² des modes de pompe et lasers est pris égal à 1.

	λ_p (nm)	λ (nm)	σ_{al} (10 ⁻²⁰ cm ²)	σ_{ap} (10 ⁻²⁰ cm ²)	σ_{el} (10 ⁻²⁰ cm ²)	τ (ms)	n
S-FAP	900	985	10	9	10	1.14	1.62
CaF ₂	922	980	0.54	0.23	0.48	2.1	1.42

Tableau II.E.1 : Paramètres de modélisation

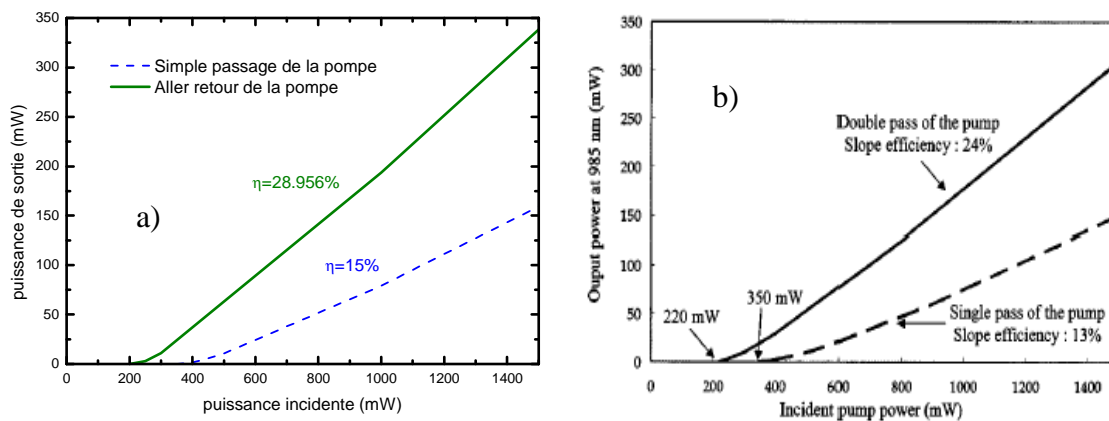


Figure II.E.2 : Courbes lasers d'un cristal de S-FAP :Yb³⁺ déterminées théoriquement à partir de notre modèle (a) et du modèle de S. Yiou et al. (b) [Yiou2005]

Sur ce premier jeu de courbes, on peut observer l'effet du retour de la pompe sur l'émission laser. Les rendements augmentent alors d'un facteur 2, et le seuil laser passe de

350mW à 220mW. Même si un léger écart existe, nous pouvons constater que le modèle que nous présentons donne des résultats très proches de ceux de S. Yiou et al. [Yiou2005].

Le second jeu de courbes a été réalisé en faisant varier la longueur des cristaux considérés. Une fois de plus, les courbes obtenues sont en accord avec celles déterminées par S. Yiou et al. [Yiou2005], ce qui nous permet de valider notre modèle dans le cas d'un pompage $\text{Sa}:\text{Ti}$.

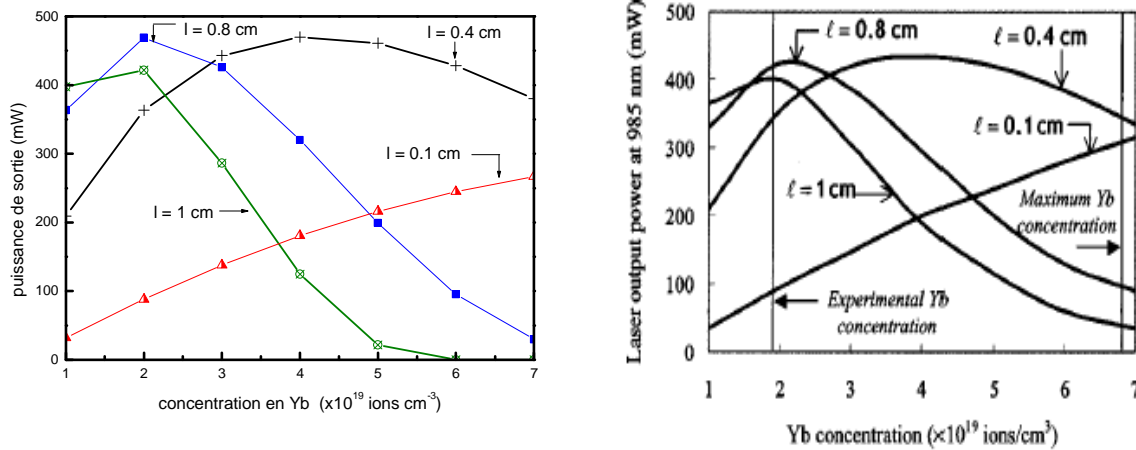


Figure II.E.3 : Courbes lasers déterminées théoriquement partant de notre modèle et du modèle de référence [Yiou2005]

❖ Discussion

Les calculs qui ont été présentés auraient pu être réalisés en considérant seulement les intensités de pompe et laser en $r = 0$, nous avons cependant, fait les calculs sur tout le profil radial du mode laser. En effet, lorsque le mode laser arrive sur la tranche $z+L$, il est déformé par l'absorption et l'émission, la fonction $f(z)$ (Equation II.D.10) permet le calcul de la puissance de ce « nouveau » mode, puis la répartit dans un mode gaussien. Ainsi, on suppose que la cavité force le système à osciller sur un mode propre gaussien.

Dans le cas d'un pompage $\text{Sa}:\text{Ti}$, la divergence des modes de pompe et laser est faible, par conséquent le nombre de pas à prendre en considération suivant z est petit.

Dans le cas d'un pompage par diode, la forte divergence du mode pompe, oblige à considérer un grand nombre de pas radialement ce qui alourdit le calcul. Afin de diminuer le temps de calcul, nous avons donc considéré que la taille du mode laser ne variait pas au cours de sa propagation dans le milieu amplificateur. Cette approximation est valable si l'on

suppose que le système oscille sur un mode TEM₀₀. Elle nous permet de nous affranchir des calculs de redistribution de la puissance, coûteux en temps. A titre indicatif, sous *Mathematica 4* avec un ordinateur Pentium 4, de processeur 2.8Ghz et 785 Mo de mémoire vive, le calcul d'une courbe de rendement laser en pompage diode dure ainsi quelques minutes alors que sans cette approximation une journée est nécessaire.

Le modèle proposé intègre la plupart des paramètres intrinsèques du milieu à gain exceptés ceux qui ont trait à la thermique. En toute rigueur, les effets de lentilles thermiques interviennent sur la déformation du mode de pompe et laser, sur la longueur d'onde d'émission, ainsi que sur les indices de réfraction. Suivant le taux de dopage des cristaux de CaF₂:Yb³⁺, les effets thermiques vont varier, la conductivité thermique va en effet chuter lorsque la concentration en terres rares augmente. Par exemple, elle va passer de 9.7 à 5.2 Wm⁻¹K⁻¹, lorsque la concentration en ytterbium varie de 0 à 5% at. [Petit2005]. Pour des cristaux plus fortement dopés, les échauffements vont alors être importants, on va pouvoir assister à des effets de lentille thermique qui vont créer une modification du profil d'inversion de population (Chapitre I, partie B, tab. I.B.1). La conséquence pourra être une réduction de l'efficacité laser et un changement de longueur d'onde d'émission. Suivant le cristal considéré, les effets de lentille thermique vont varier et en toutes rigueurs, il faudrait donc, pour chacun des cristaux utilisés, mesurer au préalable la conductivité thermique.

La modélisation nécessiterait aussi de connaître avec exactitude la taille du mode laser, cependant, lors des essais lasers en cavité plan concave, il est difficile de réellement contrôler le mode laser, on travaille en effet en limite de stabilité ce qui signifie que lorsque l'on allonge ou que l'on réduit faiblement la taille de la cavité, le waist du mode propre varie très rapidement. Lors de nos calculs, on suppose de plus un aller retour du faisceau de pompe dans la cavité ce qui est expérimentalement difficile à contrôler.

Etant donné le nombre important de paramètres, il est parfois difficile d'ajuster la théorie et l'expérience, cependant, la théorie permet de déterminer les performances optimales.

E.2. Comparaison du modèle avec l'expérience - Pompage Sa :Ti

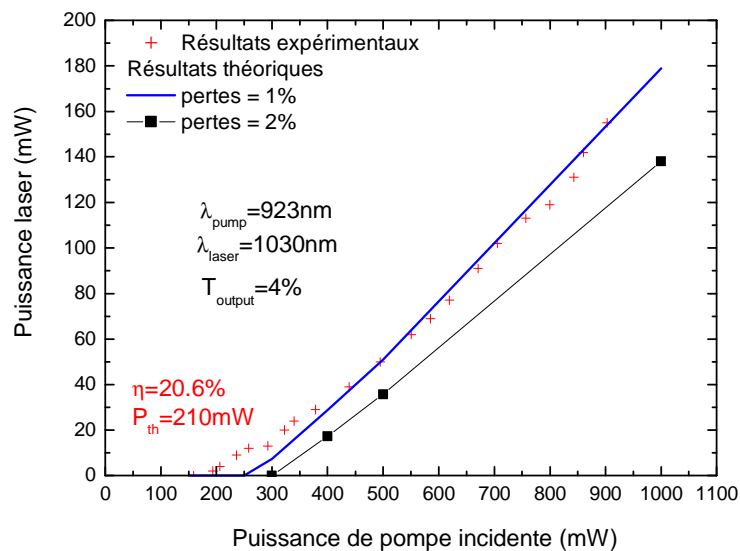
Le calcul a été réalisé à partir des résultats expérimentaux présentés sur la figure II.D.2 (C = 1.7%at. Yb³⁺, ep = 3.2mm) en considérant la puissance de pompe incidente. Les paramètres de la simulation sont récapitulés dans le tableau II.E.2.

	σ_a (10 ⁻²¹ cm ²)	σ_e (10 ⁻²¹ cm ²)	T _e (%)	T _s (%)
$\lambda_p = 923\text{nm}$	2.37	0	100	0
$\lambda_l = 1030\text{nm}$	0.18	2.45	0	4
$\lambda_l = 1035\text{nm}$	0.12	2.34	0	4

Tableau II.E.2 : Paramètres de la simulation

Lors des essais lasers, la taille du waist du faisceau de pompe au point de focalisation a été mesurée à l'aide d'une lame déplacée radialement devant le faisceau. De cette façon, le rayon au point de focalisation a pu être estimé à environ 40 μ m. Afin de modéliser le système, nous avons considéré que le mode laser admettait un waist au point de focalisation (ω_{0l}) égal à celui de la pompe ($\omega_{0p}=40\mu\text{m}$). Les deux modes sont pris comme parfaitement gaussiens et ont donc un M² de 1. Afin de prendre en compte les processus de transfert d'énergie, le calcul a été mené en considérant la durée de vie effective des ions ytterbium trivalents (2.4ms) (fig. II.B.3).

Le seul paramètre variable est la valeur des pertes de propagation, l'ajustement entre la théorie et l'expérience est donc effectué en ajustant la valeur des pertes. Nous supposons que les pertes globales s'appliquent de la même façon sur les modes de pompe et laser.



**Figure II.E.4 : Ajustement des résultats expérimentaux avec le modèle numérique
(C=1.7%at. Yb³⁺, ep=3.2mm)**

Les courbes théoriques reportées sur la figure II.E.4, ont été calculées en supposant deux valeurs de pertes de propagation, l'une de 1% et l'autre de 2% sur un aller-retour du mode de pompe et laser dans la cavité. La variation des paramètres de pertes permet d'observer leurs influences sur les performances lasers. Les pertes de propagation élevées entraînent évidemment une réduction du rendement laser ainsi qu'une augmentation du seuil. Le seul paramètre ajustable de notre calcul étant cette valeur de pertes, en faisant varier celui-ci, nous souhaitons trouver une valeur qui permette le meilleur ajustement entre la théorie et l'expérience. Une valeur de 1% de pertes permet de reproduire l'expérience avec une faible erreur. L'écart présent au seuil laser correspond à l'incertitude sur les valeurs de certains des paramètres utilisés lors du calcul (waist, M^2 ...).

A l'aide de ce modèle, on peut à présent observer l'influence des différents paramètres lasers. Précédemment, nous avons constaté que lorsque nous considérons des cristaux de plus faibles épaisseurs dans les mêmes conditions de pompage, nous assistons à un changement de la longueur d'onde d'émission (paragraphe D.1.2). Dans ce qui suit, nous allons montrer que le modèle rend compte de cet effet qui n'est pas trivial à modéliser puisqu'il fait intervenir un grand nombre de paramètres.

Pour mener le calcul, nous avons considéré un cristal de concentration en ytterbium trivalent de 4.4%at, ce qui correspond à la concentration des cristaux χ_3 et χ_4 (tab. II.D.1). Le coupleur de sortie a une transmission de 4% à la longueur d'onde laser. Les pertes de propagation sont prises égales à 1% sur un aller-retour du mode laser dans la cavité. De plus, on suppose un aller-retour du faisceau de pompe dans la cavité. Le calcul a été effectué en fixant le waist laser à 40µm ainsi qu'un $M^2=1$.

Les rendements lasers ainsi que les puissances lasers seuils calculés pour deux longueurs d'ondes lasers sont présentés respectivement sur les figures II.E.5 et II.E.6.

Les deux longueurs d'ondes considérées conduisent à des valeurs de rendements lasers très proches quelle que soit la longueur du cristal. Cela permet de confirmer les observations effectuées sur les courbes de rendements lasers introduites au cours du paragraphe D.1.2, sur lesquelles nous avons pu constater que dans les mêmes conditions de pompage χ_3 (1.5mm) et χ_4 (4.3mm) conduisaient à deux longueurs d'ondes lasers différentes avec des rendements identiques (tab. II.D.1). La section efficace d'émission à 1030nm ($2.45 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2$) est légèrement supérieure à celle à 1035nm ($2.34 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2$), elle est cependant combinée à une plus forte valeur de section efficace d'absorption ($1.8 \cdot 10^{-22} \text{cm}^2$ à 1030nm et $8 \cdot 10^{-23} \text{cm}^2$ à 1035nm), le gain laser entre ces deux longueurs d'onde est par conséquent quasi identique, ce

qui explique les mêmes valeurs de rendements en puissance incidente d'environ 13.5% obtenus à partir de ces deux cristaux.

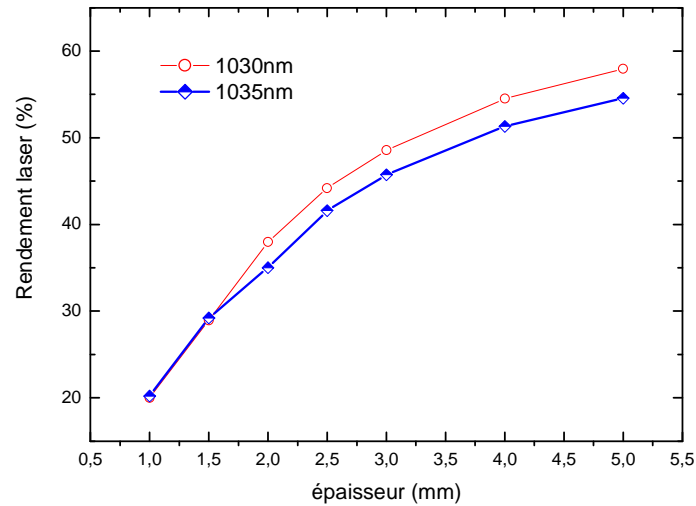


Figure II.E.5 : Evolution des rendements lasers en fonction de l'épaisseur des cristaux
(C=4.4%at. Yb^{3+})

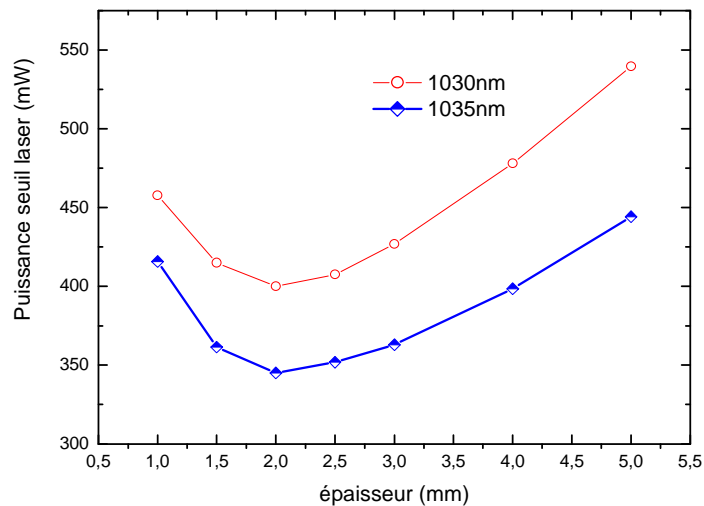


Figure II.E.6 : Puissance seuil laser en fonction de l'épaisseur des cristaux
(C=4.4%at. Yb^{3+})

Les deux longueurs d'ondes considérées présentent une puissance seuil minimum pour une épaisseur de cristal de 2mm. Lorsque l'épaisseur des cristaux augmente, le gain n'est plus suffisant pour émettre autour de 1030nm, le système émettra préférentiellement à des plus

grandes longueurs d'onde. Quand elle diminue, les longueurs d'ondes 1030 et 1035nm ne sont plus celles qui sont privilégiée, le système aura alors tendance à émettre à des plus courtes longueurs d'ondes.

E.3. Comparaison du modèle avec l'expérience en pompage diode

Afin de comprendre la faible efficacité de notre système laser en pompage diode, nous avons modélisé les résultats expérimentaux présentés sur la figure II.D.10. Le cristal considéré a un taux de dopage de 5.2%at., soit $12.74 \cdot 10^{20}$ ions cm^{-3} , et une épaisseur de 3.32mm.

Le seul paramètre ajustable est le niveau de pertes de propagations à la longueur d'onde de pompe et à la longueur d'onde laser. Les paramètres utilisés sont les suivants : $\lambda_p=917.5\text{nm}$, $\lambda_l=1051\text{nm}$, $\sigma_a(\lambda_p) = 1.79 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$, $\sigma_e(\lambda_p) = 6 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$, $\sigma_a(\lambda_l) = 4 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$, $\sigma_e(\lambda_l) = 1.75 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$, $\tau = 2.4\text{ms}$, $\omega_{0p} = \omega_{0l} = 50\mu\text{m}$, $T_s(\lambda_l) = 1.6\%$. Nous avons considéré que le mode laser avait un waist au point de focalisation (ω_{0l}) égal à celui de la pompe (ω_{0p}). Le mode laser est un mode gaussien TEM_{00} et par conséquent, il a un M^2 de 1. La diode laser admet quant à elle un M^2 de 38. La durée de vie considérée pour le calcul, correspond à la durée de vie effective (2.4ms), ce qui nous permet d'une certaine façon de prendre en compte les processus de transferts d'énergie.

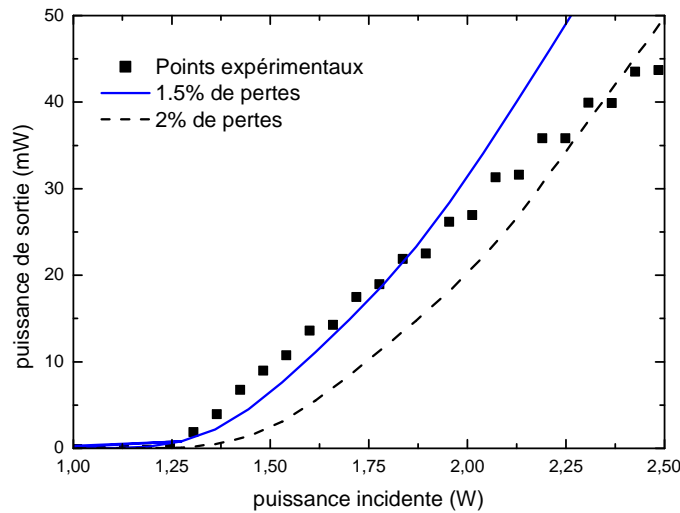


Figure II.E.7 : Courbes de rendement laser expérimentale et théoriques

La figure II.E.7, présente les résultats théoriques obtenus en supposant des pertes de propagation de 1.5 et de 2% sur un aller retour des modes dans la cavité. Les points expérimentaux sont symbolisés par des carrés. Les résultats théoriques sont proches de l'expérience mais l'ajustement est loin d'être parfait.

Le mauvais accord du modèle avec l'expérience (fig. II.E.7) peut s'expliquer par le mauvais recouvrement expérimental des modes de pompe et laser mais aussi par l'effet de lentille thermique qui n'est pas pris en compte dans le modèle.

Au cours de nos expériences lasers, nous avons mesuré à l'aide d'une caméra CCD en champ lointain la surface des modes lasers pour deux échantillons de concentrations différentes (5.2 et 9% at.) en ions ytterbium trivalents. Les surfaces normalisées des modes lasers en fonction de la puissance de pompe sont portées sur la figure II.E.8.

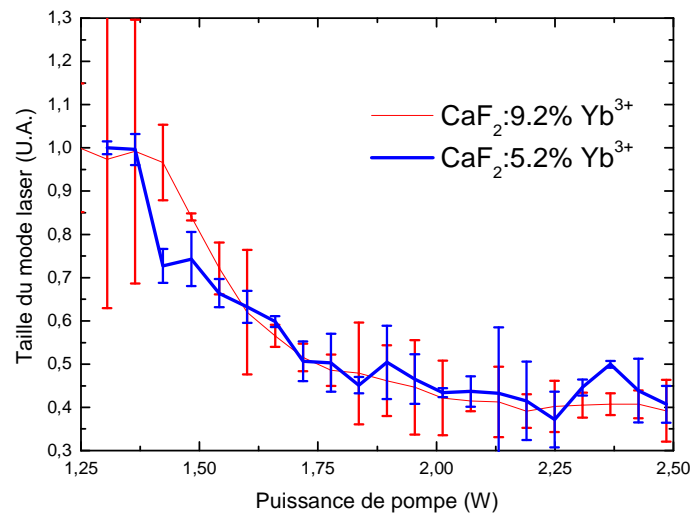


Figure II.E.8 : Evolution de la taille du mode laser en fonction de la puissance de pompe.

La taille du mode laser évolue en fonction de la puissance de pompe de la même façon pour les deux cristaux. Il semble de plus, que pour des puissances supérieures à 2W, la taille du mode se stabilise.

Nous avons alors poursuivi le calcul en considérant des puissances de pompe plus importantes, ce qui nous a permis de constater que le « budget » puissance de notre diode nous permet tout juste d'atteindre le seuil laser. Les résultats obtenus vont à présent être introduits.

Les courbes théoriques sont composées de deux pentes a) et b) (fig. II.E.9). Afin de comprendre la nature physique de cette structure, nous avons reporté sur la figure II.E.10 le gain moyen en fonction de la coordonnée radiale.

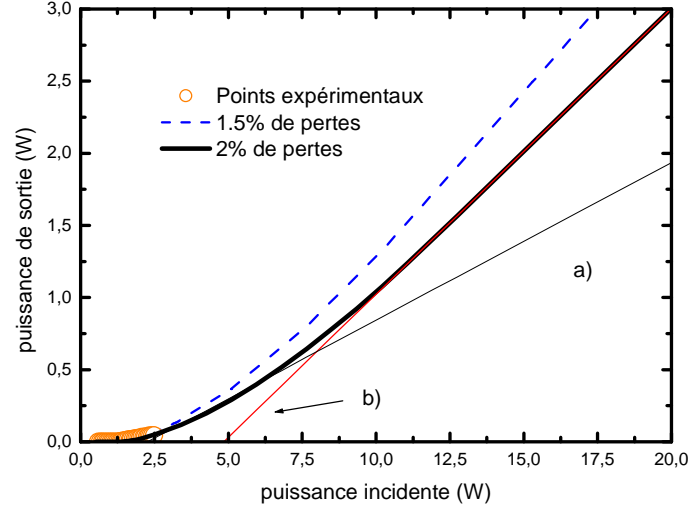


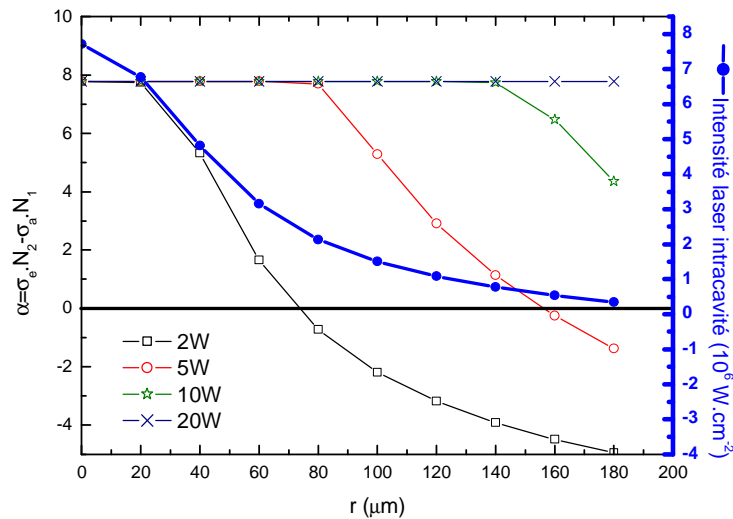
Figure II.E.9 : Courbes lasers théoriques et expérimentale

Pour chaque tranche dr , les populations dans l'état fondamental et excité ont été sommées sur toute la longueur de l'échantillon puis divisées par cette même longueur. La détermination des valeurs de populations moyennes nous a alors permis de calculer le gain moyen :

$$\alpha = \sigma_e(\lambda_l) \cdot N_2(r) - \sigma_a(\lambda_l) \cdot N_1(r) \quad \text{Equation II.E.14}$$

Nous avons reporté ce gain pour différentes puissances de pompe, ainsi que le profil du mode laser en intensité. De la même façon que pour le calcul du gain, le profil du mode présenté sur la figure II.E.10, correspond à un profil moyenné suivant z .

Le profil radial du mode laser s'étend de 0 à 180µm, par conséquent, pour une puissance de pompe de 2W, le gain étant positif seulement de 0 à 80µm, le mode laser ne peut être parfaitement amplifié. La cavité va forcer le mode laser à osciller sur un mode propre, en réarrangeant le profil du mode laser au cours de sa propagation. Les zones où le gain est négatif vont alors engendrer des pertes et influencer la valeur du rendement laser.



**Figure II.E.10 : Gain moyen dans le cristal
en fonction de la puissance de pompe**

Lorsque la puissance augmente, la population dans la zone à gain se trouve inversée plus efficacement et le mode laser est amplifié sur toute sa largeur. La courbe a) sur la figure II.E.9, correspond donc à un mode de transition pendant lequel le profil d'inversion de population ne s'adapte pas au profil du mode laser. Le domaine de variation linéaire est atteint seulement lorsque l'on est dans le régime où la pente est b. Par conséquent, au cours des calculs qui suivront, nous considérerons les puissances de pompe seuils ainsi que les seuils lasers associés à ce régime.

Notre modèle permet d'observer les régimes a « de démarrage » et b « d'inversion stationnaire », il rend donc bien compte grâce à la considération des composantes radiales des modes de propagation, des phénomènes transitoires qui se produisent au voisinage du seuil. La taille du mode laser est imposée par la géométrie de la cavité et par conséquent la modification de la surface du mode laser observée sur la figure II.E.8 peut être associée à des effets thermiques (Chap. I, tableau I.B.1).

La diode à notre disposition ne nous permet donc pas de pouvoir atteindre le régime laser stationnaire. Les courbes théoriques présentées sur la figure II.E.9, reflètent cependant correctement la réalité.

Les faibles rendements obtenus précédemment (fig. II.E.7) s'expliquent donc par la faible puissance de pompe de la diode laser au regard des cristaux utilisés.

E.3.1. Influence du choix des cristaux sur les performances lasers

Dans cette section, nous allons plus particulièrement examiner l'influence de certains paramètres sur l'efficacité laser. Nous allons tenter de définir une configuration « optimale » pour le pompage à 920nm, puis réaliser une comparaison entre le pompage à 917.5nm et à 980nm.

Dans les calculs, la longueur d'onde de pompe est égale à 917.5nm, et la longueur d'onde laser à 1051nm. La diode laser a une ouverture numérique de 0.22, les modes lasers et de pompe présentent une même taille de waist de $50\mu\text{m}$. La cavité est supposée forcer le système osciller sur un mode TEM_{00} . Le coupleur de sortie présente une transmission de 1.6% à la longueur d'onde laser. On considère de plus 2% de pertes sur un aller retour du mode laser et un simple passage de la pompe dans le milieu amplificateur avec 1% de pertes.

❖ Influence du choix de la concentration sur le rendement et le seuil laser

Afin de peu souffrir de la divergence de la diode laser, nous avons considéré un cristal de 1mm d'épaisseur, pour assurer un meilleur recouvrement entre le faisceau de pompe et le mode laser. Les rendements lasers ainsi que les puissances seuils en fonction de la concentration en terres rares sont présentés sur la figure II.E.11.

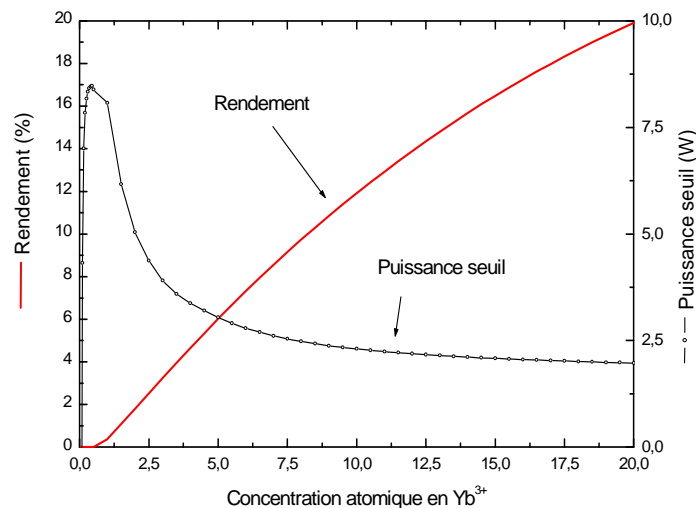


Figure II.E.11 : Etude de l'influence du choix de la concentration sur le rendement et le seuil laser

Lorsque la concentration en terre rare augmente, le seuil laser diminue (fig. II.E.11). Nous avons supposé une émission à 1051nm qui, si on se réfère aux sections efficaces de gain est probable lorsque le milieu à gain est peu inversé. Pour de faibles concentrations, le système émettra préférentiellement à des longueurs d'onde laser plus basses, l'émission laser à 1051nm deviendra moins probable, les seuils laser à cette longueur d'onde seront alors plus élevés.

Les rendements augmentent en fonction de la concentration en terres rares, car le gain est plus important. Néanmoins, quelle que soit la concentration en terres rares, les rendements sont inférieurs à 20%, alors que les puissances seuils sont supérieures à 2W. Précédemment nous avons expliqué la difficulté d'extrapoler en faisant varier la concentration en terres rares, puisque cette augmentation de centres lasers est, entre autre, associée à une variation des effets thermiques. Nous avons donc poursuivi nos calculs sur un cristal dopé 5%at. en ytterbium trivalent. A cette concentration, la conductivité thermique est encore de 5.2 W.m⁻¹.K⁻¹ [Petit2005].

Par conséquent avec les mêmes paramètres que précédemment, c'est à dire la même longueur d'onde de pompe laser, le même coupleur de sortie, ainsi que les mêmes pertes de propagation, nous avons fixé la concentration des cristaux et fait varier leur longueur.

❖ *Influence de la longueur des cristaux sur les performances lasers*

Sur la figure II.E.12, le pompage à 917.5nm conduit toujours à des seuils lasers élevés ainsi qu'à de faibles rendements lasers. Afin de pouvoir travailler avec des puissances seuils inférieures à 3W, il faut utiliser des échantillons d'épaisseur inférieure au millimètre.

Le pompage à 917.5 nm est donc peu favorable, nous allons cependant à présent étudier l'influence de la transmission du coupleur de sortie.

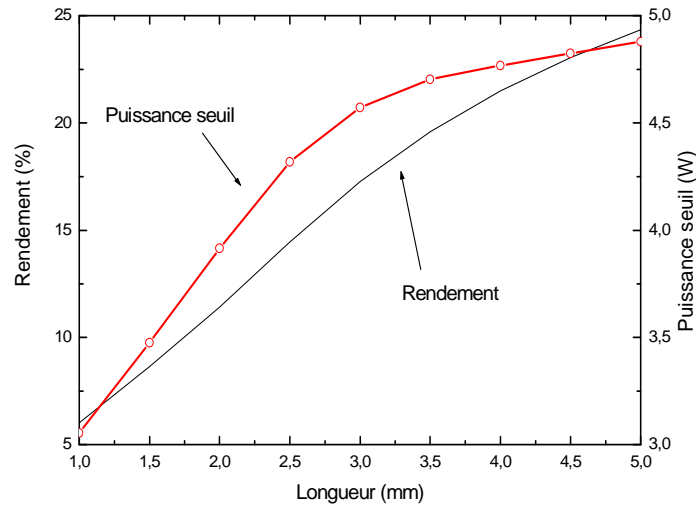


Figure II.E.12 : Influence de la longueur du cristal sur l'efficacité laser

❖ *Influence du coupleur de sortie*

Nous avons reporté les rendements lasers ainsi que les puissances seuils sur les figures II.E.13 et II.E.14. Le calcul a été mené en considérant deux cristaux dopés 5%at. en Yb^{3+} , d'épaisseurs différentes, l'une de 1mm et l'autre de 2mm.

On peut de part ces jeux de courbes observer l'influence du choix du coupleur de sortie sur l'efficacité laser.

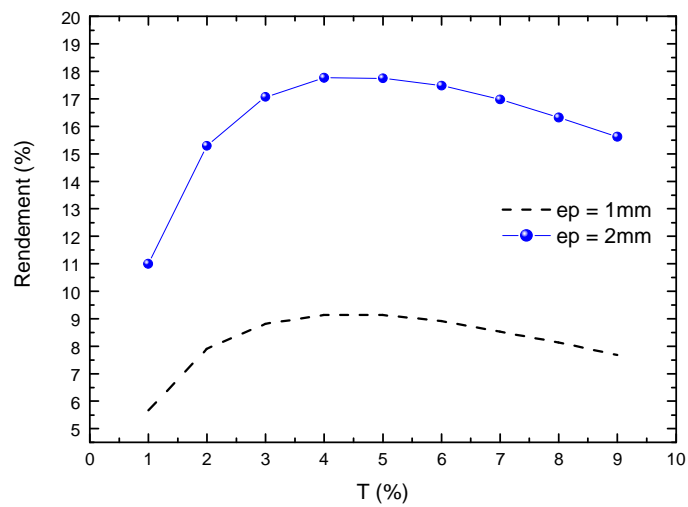


Figure II.E.13 : Influence du coupleur de sortie sur le rendement laser

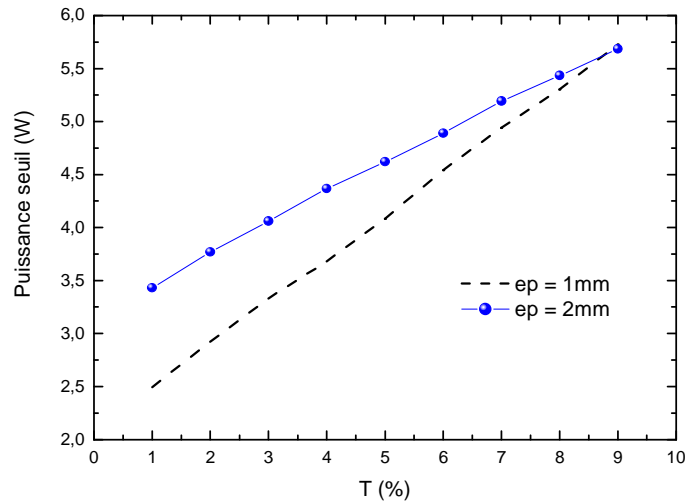


Figure II.E.14 : Influence du coupleur de sortie sur la puissance de pompe seuil

L'évolution de la puissance seuil en fonction de la transmission s'explique par le fait que pour de faibles transmissions, le gain intra cavité requis pour atteindre le seuil laser est plus faible.

Le cristal d'épaisseur 2mm conduit à des rendements ainsi que des puissances seuils plus élevés que le cristal d'épaisseur 1mm. Les différences observées sur les rendements sont attribuables à une zone de gain deux fois plus importante dans le cas du cristal d'épaisseur 2mm. Pour obtenir l'émission laser à une même longueur d'onde, la fraction de population dans l'état excité moyenne doit être identique dans les deux configurations, ce qui se traduit logiquement par une augmentation de la valeur du seuil laser pour le cristal d'épaisseur 2mm.

D'après ces calculs, la transmission optimale du coupleur de sortie est de 4% pour le cristal choisi. Dans le cas d'un cristal d'épaisseur 2mm, des rendements d'environ 17.8% pourraient être obtenus.

Bien que les performances lasers puissent être améliorées par un choix judicieux des cristaux (concentrations, épaisseurs) mais aussi des paramètres de la cavité (coupleur de sortie), cette étude permet de mettre en évidence que le pompage à 917.5nm est peu favorable à un fonctionnement laser efficace. Il conduit au mieux à des rendements en puissance incidente de l'ordre de 20% avec des puissances seuils supérieures à 4W.

Il apparaît plus judicieux d'utiliser une diode laser centrée à 980nm. Cette conclusion était prévisible du fait que les sections efficaces d'absorption sont nettement plus élevées à 980nm qu'à 917.5nm. L'objectif de ce travail était cependant d'obtenir, en pompant à

917.5nm, un large domaine d'accordabilité en ayant moins de contraintes sur le choix des miroirs de la cavité. Afin précisément d'évaluer l'influence du choix de la longueur d'onde de pompe sur l'accordabilité laser, nous avons effectué des calculs en considérant une source de pompage centrée à 980nm. La comparaison entre les deux longueurs d'ondes de pompage est présentée dans le paragraphe suivant.

E.3.2. Comparaison entre le pompage à 917.5 et 980nm

Le cristal considéré pour mener cette étude, présente les caractéristiques déterminées au cours des parties précédentes, c'est à dire une épaisseur de 2mm et une concentration de 5%at. en Yb³⁺. Le coupleur de sortie a une transmission de 4% à la longueur d'onde laser. Les modes de pompe et laser sont supposés avoir tous deux un waist de 50µm. A 980nm, les paramètres utilisés sont les suivants : $\lambda_p=980\text{nm}$, $\sigma_a(\lambda_p) = 5.37 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$, $\sigma_e(\lambda_p) = 4.85 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$. Le calcul est par conséquent, mené en supposant seulement un changement de longueur d'onde de pompe.

❖ Rendements lasers

Les rendements lasers ont été calculés en fonction de la longueur d'onde laser pour les deux longueurs d'ondes de pompe (917.5 et 980nm).

On peut observer que les rendements en puissance incidente sont nettement inférieurs lorsque l'on pompe à 917.5nm plutôt qu'à 980nm puisqu'ils diffèrent de presque un facteur trois. Le pompage à 917.5nm conduit cependant à un plus large domaine d'accordabilité.

Le pompage à 917.5nm est moins efficace que le pompage à 980nm mais permet d'obtenir des plus grandes valeurs de fraction de population dans l'état excité et ainsi d'atteindre l'émission laser à des plus grandes longueurs d'ondes. Le pompage à 980nm ne permet cependant pas d'obtenir des inversions de population supérieures à 50%.

Le choix de la longueur d'onde de pompe va donc influencer le domaine d'accordabilité. Pour illustrer cette remarque, nous allons à présent réintroduire les équations de populations (Equation II.E.3).

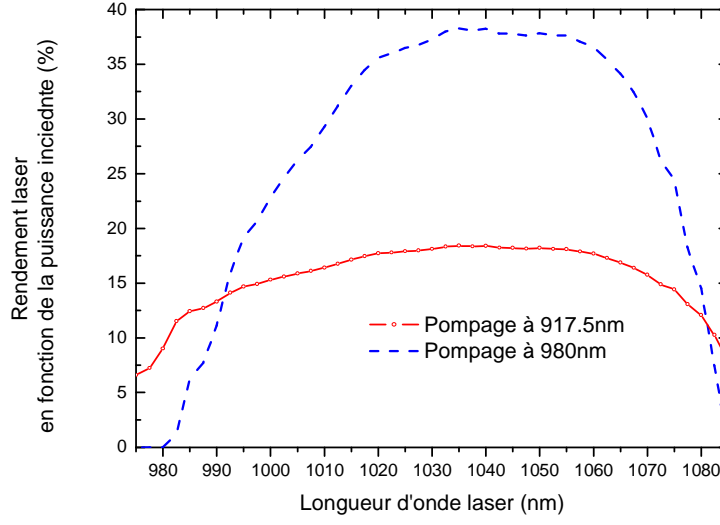


Figure II.E.15 : Courbes de rendement en pompage diode à 920nm et 980nm

$$N_0(r, z) = N_T \frac{\sigma_e(\lambda_p) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + \sigma_e(\lambda_l) \frac{I_l(r, z)}{E_l} + \frac{1}{\tau_1}}{(\sigma_a(\lambda_p) + \sigma_e(\lambda_p)) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + (\sigma_a(\lambda_l) + \sigma_e(\lambda_l)) \frac{I_l(r, z)}{E_l} + \frac{1}{\tau_1}} \quad \text{Equation II.E.3}$$

Au seuil, l'intensité laser est négligeable, par conséquent l'équation II.E.3, peut s'écrire sous la forme :

$$N_0(r, z) = N_T \frac{\sigma_e(\lambda_p) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + \frac{1}{\tau_1}}{(\sigma_a(\lambda_p) + \sigma_e(\lambda_p)) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + \frac{1}{\tau_1}} \quad \text{Equation II.E.14}$$

La valeur de la fraction de population dans l'état excité au seuil s'écrit alors :

$$\beta = 1 - \frac{\sigma_e(\lambda_p) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + \frac{1}{\tau_1}}{(\sigma_a(\lambda_p) + \sigma_e(\lambda_p)) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + \frac{1}{\tau_1}} \quad \text{Equation II.E.15}$$

d'où

$$\beta = \frac{\sigma_a(\lambda_p) \frac{I_p(r, z)}{E_p}}{(\sigma_a(\lambda_p) + \sigma_e(\lambda_p)) \frac{I_p(r, z)}{E_p} + \frac{1}{\tau_1}}$$

Equation II.E.16

La figure II.E.16 donne l'évolution de la fraction de population dans l'état excité en fonction du flux de pompage en kW.cm⁻².

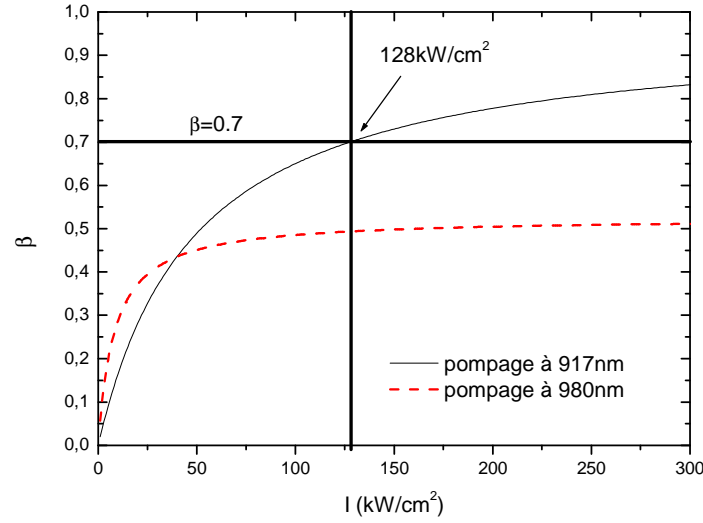


Figure II.E.16 : fraction de population dans l'état excité en fonction de l'intensité de pompe

Pour des valeurs de fraction de population inférieures à 0.45, le pompage à 980nm est bien plus favorable que le pompage à 917.5nm. Il conduit en effet à des intensités de pompe moins importantes qui s'expliquent par la plus forte section efficace d'absorption, qui augmente l'efficacité de pompage. Cependant le pompage à 980nm à cause des processus de réabsorption, ne permet pas d'obtenir des valeurs de β supérieures à 0.45. On peut donc voir grâce à cette figure que le pompage à 917.5nm permettra l'obtention de l'émission laser aux courtes longueurs d'ondes, ce qui permet de comprendre la figure II.E.15.

Malheureusement l'obtention de ces courtes longueurs d'ondes, nécessite des puissances de pompe très élevées. Pour obtenir l'émission laser autour de 980nm, l'intensité de pompe doit en effet être supérieure à 128kW.cm². Si on considère un faisceau gaussien TEM₀₀ de rayon 50µm, 128 kW/cm², correspondent à plus de 10W.

❖ *Seuils lasers*

Afin de quantifier les seuils lasers, nous avons reporté sur la figure II.E.17, la puissance de pompe seuil en fonction de la longueur d'onde. Cette puissance de pompe seuil correspond à la puissance pour laquelle le régime linéaire b est atteint (fig. II.E.8).

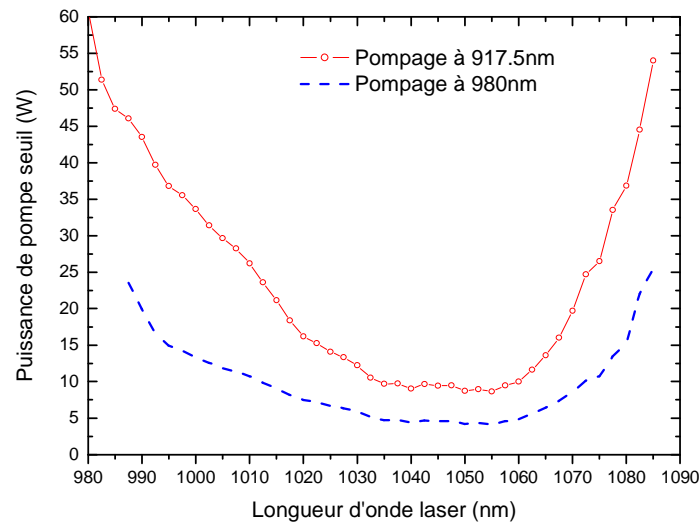


Figure II.E.17 : Puissance de pompe seuil en fonction de la longueur d'onde de pompe

Le pompage à 917.5nm conduit à un plus large domaine d'accordabilité que le pompage à 980nm, cependant étant donné les faibles sections efficaces d'absorption à cette longueur d'onde, les seuils se trouvent augmentés d'un facteur presque 2.

Le modèle développé nous a permis de montrer que le pompage à 917.5nm permettait d'obtenir des domaines d'accordabilité plus importants que le pompage à 980nm. Cependant étant donné les plus faibles sections efficaces d'absorption à 917.5nm comparées à celles à 980nm, les puissances de pompe seuils sont élevées, et les rendements lasers faibles. Par conséquent, les calculs confirment que le pompage à 917.5nm, est très peu favorable pour le budget puissance dont nous disposons.

Depuis peu, le laboratoire a en sa possession une diode laser admettant les mêmes caractéristiques que celles émettant autour de 920nm mais cette dernière est centrée autour de 980nm. Une étude théorique combinée à des mesures expérimentales est donc en cours.

F. Etude exploratoire d'autres dopages à base de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$

F.1. Le CaF_2 codopé Yb^{3+} , Nd^{3+}

F.1.1. Principe

Lors de l'étude du potentiel laser du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ (paragraphe C), nous avons constaté que l'ytterbium dans la fluorine a une longue durée de vie (2.1ms) combinée cependant à des faibles sections efficaces d'absorption qui viennent réduire l'efficacité de pompage. L'émission laser aux courtes longueurs d'ondes requiert de fortes inversions de population qui peuvent alors être obtenues en augmentant l'intensité de pompe (figure II.E.16). Cependant, les contraintes thermiques occasionnées peuvent conduire à une détérioration des cristaux lasers voir à leur fracture (paragraphe C.1.1).

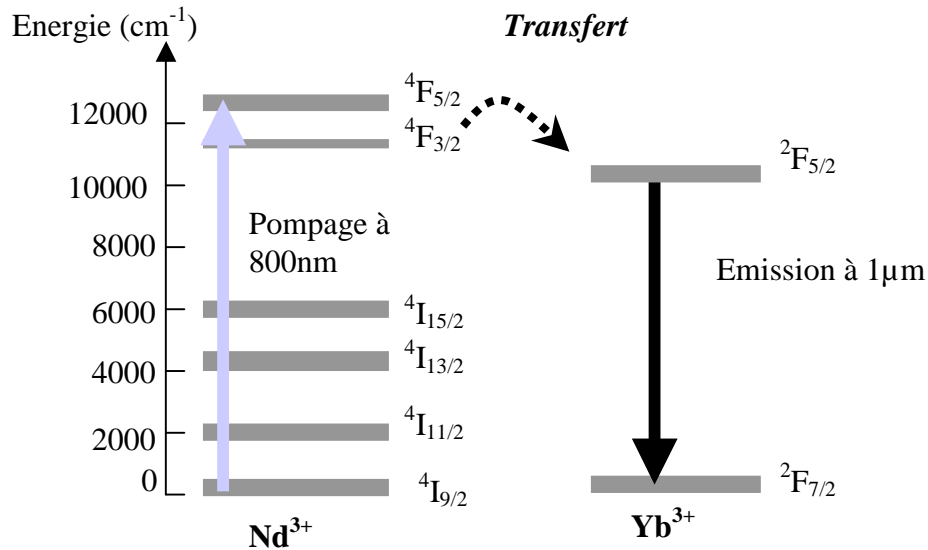


Figure II.F.1 : Principe du transfert $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$

Afin d'augmenter l'efficacité de pompage grâce aux sections efficaces d'absorption élevées des ions Nd^{3+} , et ainsi obtenir des taux inversions de populations plus importants, nous avons entrepris l'étude du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$. Le pompage s'effectue autour de 800nm, ce qui permet de porter les ions Nd^{3+} dans l'état excité sur le niveau $^4\text{F}_{5/2}$. Ce niveau va se désexciter non radiativement vers le niveau $^4\text{F}_{3/2}$ qui va à son tour se désexciter via un

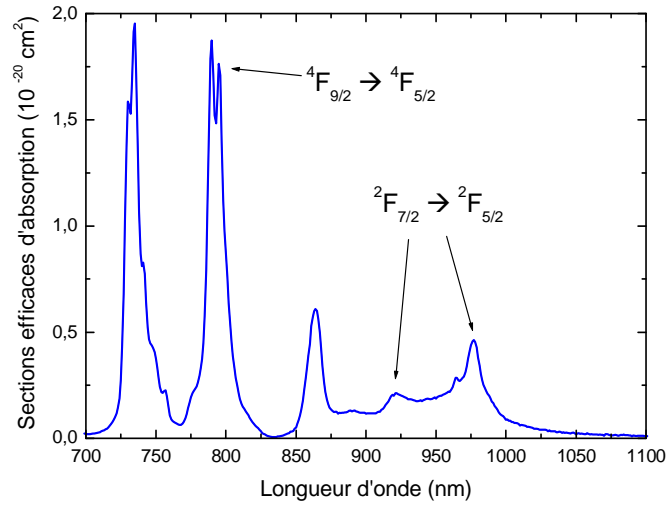
transfert d'énergie vers les ions Yb³⁺ (fig. II.F.1). Ces transferts sont favorisés dans la matrice de CaF₂ puisque les ions terres rares se répartissent à forte concentration sous la forme d'agrégats (Chapitre I, paragraphe D).

Nous allons débiter cette étude par la détermination des propriétés spectroscopiques du CaF₂:Yb³⁺,Nd³⁺ puis nous présenterons les premiers résultats laser.

F.1.2. Propriétés spectroscopiques

❖ Mesures spectroscopiques

L'étude spectroscopique a été entreprise à température ambiante à partir d'un cristal de CaF₂ codopé 1% Nd³⁺ et 2% Yb³⁺. Connaissant les concentrations en ions Nd³⁺ et Yb³⁺, les sections efficaces d'absorption du CaF₂:Nd³⁺,Yb³⁺ ont été calculées partant de la relation II.B.3, les spectres obtenus sont présentés sur la figure II.F.2.



**Figure II.F.2 : Spectre d'absorption à température ambiante
d'un cristal de CaF₂:1% Nd³⁺,2% Yb³⁺.**

On constate que la section efficace autour de 800 nm correspondant à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ de l'ion Nd³⁺, est environ huit fois plus importante que celle à 920 nm et quatre fois plus élevée que celle à 980 nm associées toutes les deux aux transitions $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ de l'ion Yb³⁺.

Par conséquent, les sections efficaces d'absorption élevées des ions Nd³⁺ devraient permettre d'augmenter grandement l'efficacité de pompage. Il faut cependant se soucier de l'efficacité du transfert Nd³⁺ → Yb³⁺ et pour cela, nous avons regardé la fluorescence des deux ions terres rares suite à un pompage du Nd³⁺ à 795 nm.

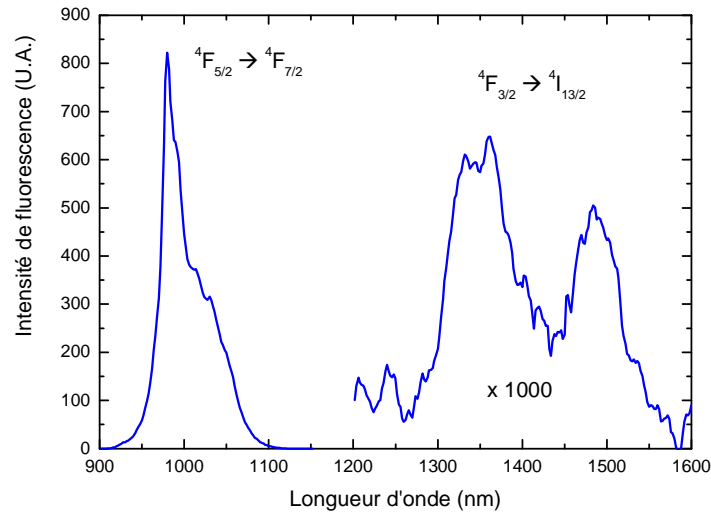


Figure II.F.3 : Spectres de fluorescence suite à une excitation du Nd³⁺ sur un cristal de CaF₂: 2% Yb³⁺, 1% Nd³⁺.

Le spectre de fluorescence réalisé à température ambiante est présenté sur la figure II.F.3. On constate qu'aucune trace de l'émission du Nd³⁺ à 1.06 µm n'est observable. Il se peut que cette transition caractéristique de l'ion néodyme soit largement masquée par l'émission de l'ytterbium. La seule trace d'une émission de l'ion Nd³⁺ consécutive à un pompage à 795 nm se situe autour de 1300 nm (⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2}), avec une intensité 1000 fois plus faible que celle de l'émission de l'ytterbium. Les contributions apportées par les ions Nd³⁺ sont masquées sur les spectres de fluorescence II.F.2, par conséquent, le transfert Nd³⁺ → Yb³⁺ est donc très efficace. Afin de valider cette observation, nous avons effectué des mesures de durées de vie, nous avons pour cela, porter les ions Nd³⁺ dans l'état excité et observé le déclin de fluorescence correspondant (fig. II.F.4).

Le déclin présenté sur la figure II.F.4 est constitué de deux composantes, l'une rapide, l'autre plus lente qui correspond aux processus de relaxation des ions Yb³⁺ (2.1ms). L'ytterbium dans les cristaux de CaF₂: Yb³⁺, Nd³⁺ admet une valeur de durée de vie identique à celle mesurée sur les cristaux simplement dopés Yb³⁺ (paragraphe B), par conséquent, on

peut suggérer qu'il n'y a pas de rétrotransfert vers les ions Nd^{3+} . L'ajout d'un codopant n'entraîne donc pas de changement spectroscopique des ions ytterbium trivalents.

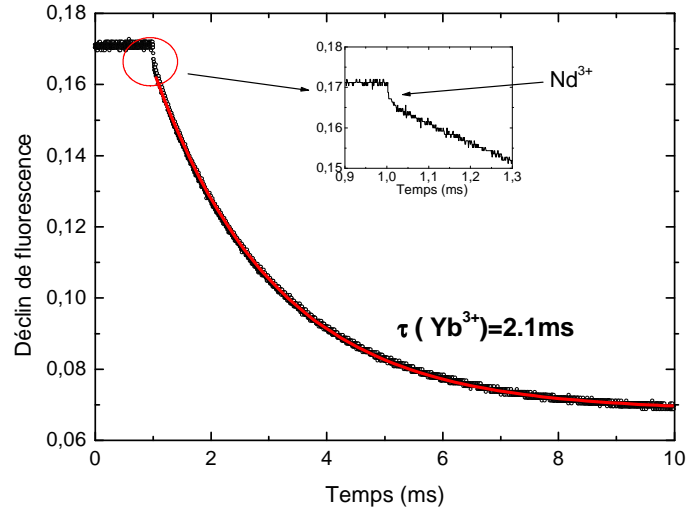


Figure II.F.4 : Déclin de fluorescence de l' Yb^{3+} suite à une excitation du Nd^{3+}

Afin de déterminer la nature de la composante rapide, nous avons mesuré le déclin de fluorescence des ions Nd^{3+} consécutif à un pompage optique à 795nm.

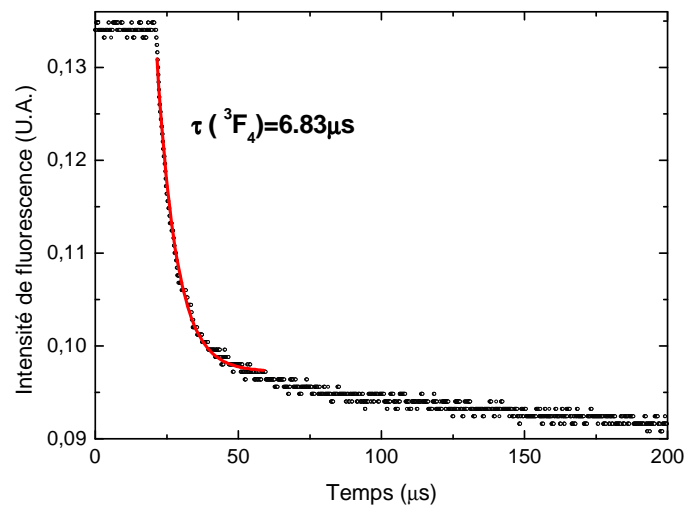


Figure II.F.5 : Déclin de fluorescence des ions Nd^{3+} à 865nm suite à une excitation à 795nm

Le pompage à 795nm, conduit alors à une durée de vie effective de 6.83µs, des ions Nd^{3+} , ce qui nous permet d'associer la composante rapide présente sur la figure II.F.5 au déclin de fluorescence des ions néodyme.

❖ *Discussion*

Les propriétés de luminescence sont dues à la formation d'agrégats de terres rares qui de part leur proximité dans le CaF_2 , favorise les transferts d'énergie. Cet avantage qui est du à la proximité des ions, se trouve être un inconvénient lorsque les cristaux sont simplement dopés Nd^{3+} si l'on souhaite obtenir de l'émission stimulée autour de 1µm. Les transferts d'énergie vont en effet, favoriser des processus de relaxation croisée qui vont tuer la fluorescence autour de 1µm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$).

Pour des concentrations supérieures au pourcentage atomique, les agrégats d'ytterbium (chapitre I.) sont probablement répartis sous la forme d'octaèdres, formés de 6 ions distants de 3.8 \AA [Bendall1984] [Kazanskii2005] [Orlovskii1998]. Cette proximité des ions terres rares va favoriser les transferts d'énergie.

Dans le cas des cristaux codopés avec des ions néodyme, 3 types d'agrégats sont attendus, le premier met en jeu seulement des ions ytterbium (A), le second seulement des ions Nd (B) et le troisième est composé d'ions Nd appariés avec des ions Yb (C). La première espèce possible (A) formées d'agrégats d'ytterbium, ne pourra pas être directement excitée lors du pompage autour de 800nm, cependant, grâce au processus de migration d'énergie, elle pourra participer à l'émission laser. Lors du pompage des ions Nd^{3+} de l'espèce B, ces ions vont tuer la fluorescence à 1µm, à cause des phénomènes de relaxation croisées et ainsi, réduire l'efficacité du pompage laser [Payne1991] [Orlovskii2002].

F.1.3. Résultats laser $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$

❖ *Obtention de l'effet laser à partir de cristaux de $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$*

Le principe du codopage en ions Nd^{3+} et Yb^{3+} , est de pomper optiquement le matériau dans le niveau $^4\text{F}_{5/2}$ de l'ion néodyme autour de 800 nm, afin de tirer profit d'un transfert d'énergie non radiatif efficace de l'ion néodyme vers l'ion ytterbium. Les ions Yb^{3+} sont

amenés dans l'état excité $^2F_{5/2}$ et une émission laser large bande autour de 1 μ m peut être obtenue.

Les premiers essais lasers ont par conséquent été entrepris en pompant le Nd³⁺ sur la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ à 795nm. Le cristal utilisé est dopé 1%Nd³⁺ (2.45×10^{20} ions/cm³) et 2%Yb³⁺ (4.9×10^{20} ions/cm³), poli faces parallèles, et non traité antireflet. Le faisceau de pompe est focalisé sur le cristal à l'aide d'une lentille de focale 7.7cm.

L'émission laser a été obtenue à température ambiante, à 1048nm. La puissance au seuil et le rendement différentiel sont respectivement, par rapport à la puissance incidente arrivant sur le cristal, de 150mW et de 5.9%, pour une transmission du miroir de sortie de 0.8% à 1048 nm (fig. II.F.6).

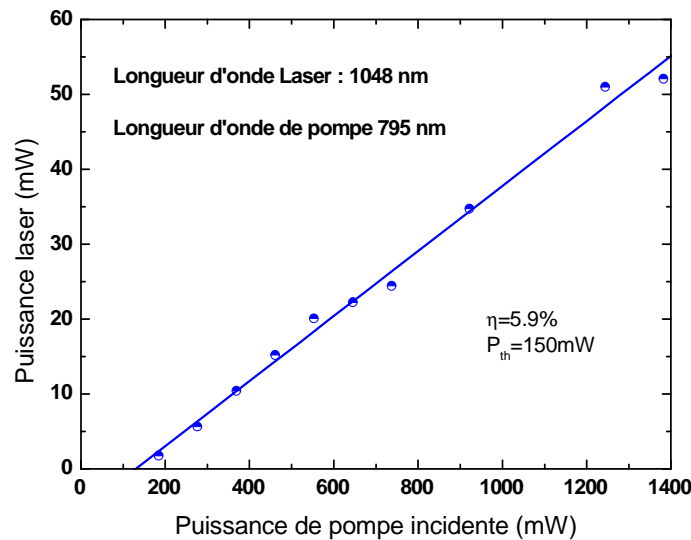


Figure II.F.6 : Courbe de rendement laser en pompage Sa :Ti d'un cristal de CaF₂: 2%Yb³⁺, 1%Nd³⁺, ep = 5mm.

L'introduction d'un filtre de Lyot dans la cavité, a par la suite permis d'accorder le système de 1027 à 1055nm (fig. II.F.7) .

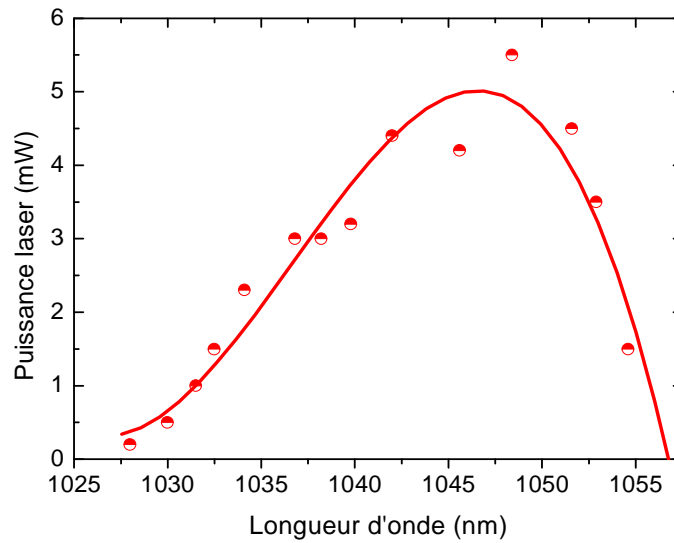


Figure II.F.7 : Courbe d'accordabilité laser en pompage Sa :Ti d'un cristal de CaF_2 : 2% Yb^{3+} , 1% Nd^{3+} , $e_p = 5\text{mm}$.

❖ Discussion

Les rendements en puissance incidente sont faibles. Comme il a été dit précédemment, au sein de la matrice de CaF_2 , les ions terres rares vont se répartir à forte concentration sous la forme d'agrégats. Lors du pompage de notre cristal, seul les ions Nd^{3+} proches des ions Yb^{3+} vont participer à l'émission laser. A cause des phénomènes de self- quenching, les agrégats mettant en jeu plusieurs ions Nd^{3+} vont contribuer aux pertes en « tuant » la fluorescence autour de $1\mu\text{m}$.

Les résultats que nous avons obtenus sur le cristal de CaF_2 : 2% Yb^{3+} , 1% Nd^{3+} sont préliminaires. La faisabilité a été montrée et pour la première fois à notre connaissance, bien que d'autres études aient été réalisées sur d'autres matrices codopées ytterbium-néodyme, le fonctionnement laser continu de l'ion Yb^{3+} avec un matériau massif pompé à 795nm a été obtenu. Différentes matrices cristallines [Weber1971] [Jaques2004], des verres [Sousa2001] [Liégard2005], des céramiques [Bednarkiewicz2002], codopées Nd^{3+} et Yb^{3+} , ont été étudiés dans le passé afin de profiter du transfert d'énergie entre ces ions, cependant, à notre connaissance, seulement deux études réalisées en optiques guidées relatent l'obtention de l'effet laser de l'ytterbium suite au pompage du néodyme [Limpert2002] [Sugimoto1995].

Ce type de codopage présente des avantages, le pompage peut s'effectuer à l'aide de diodes lasers de fortes puissances classiques et les contraintes sur les miroirs diélectriques à

utiliser sont moins importantes (moins grande proximité des longueurs d'onde laser et de pompage). Ce système mériterait d'être optimisé, en déterminant les concentrations optimales permettant d'avoir le minimum de groupement Nd³⁺ non appariés avec des ions Yb³⁺. Pour cela, une approche statistique serait faisable, cependant il faudrait connaître la répartition des ions terres rares au sein de la matrice de CaF₂. Au cours du chapitre I, nous avons vu que les ions Yb³⁺ pour des concentrations excédant 1%at. se répartissent en agrégats constitués de 6 ions (Chapitre I, paragraphe D). Dans le cas du Nd³⁺, la situation est plus compliquée puisque d'après C.R.A Catlow et al. [Catlow1984], pour des ions terres rares admettant un nombre de protons inférieurs à 64, aucun type d'agrégats n'est privilégié.

Par conséquent étant donné la méconnaissance des mécanismes de répartition des ions au sein de notre matrice, l'optimisation nécessiterait de réaliser une étude expérimentale minutieuse que nous n'avons pas eu le temps d'entreprendre.

F.2. CaF₂:Yb³⁺, Na⁺

Une seconde étude laser exploratoire a été poursuivie sur le codopage du CaF₂:Yb³⁺ par des ions sodium. Au cours du chapitre I (paragraphe C), l'étude spectroscopique menée sur les sites de symétrie cubique, nous a conduit à observer les similitudes spectroscopiques des sites C_{2v} mettant en jeu un ion Na⁺ avec les sites O_h. Nous avons ainsi constaté que les sites de symétrie C_{2v} admettaient un éclatement des niveaux Stark analogue à celui des sites de symétrie cubique.

F.2.1. Mesures spectroscopiques

Les spectres de fluorescence et d'absorption, à température ambiante sur un cristal de CaF₂:2.25% Yb³⁺, 5.9% Na⁺ ainsi que ceux obtenus sur un cristal de CaF₂:2%Yb³⁺, sont présentés sur la figure II.F.8. Les spectres associés aux cristaux codopés ont été normés par l'intensité de la raie située à environ 965nm.

Les spectres mesurés sur les cristaux codopés laissent entrevoir les contributions associées aux sites de symétrie C_{2v}. La raie située autour de 965nm peut par exemple, par analogie avec l'étude réalisée au cours du chapitre I, être associée à la zéro line des sites de symétrie C_{2v}. Les spectres présentent de plus une bande d'émission centrée autour de 1030nm qui correspond à un mélange des contributions des raies χF_3 et χF_4 (Chapitre I, tableau I.C.2).

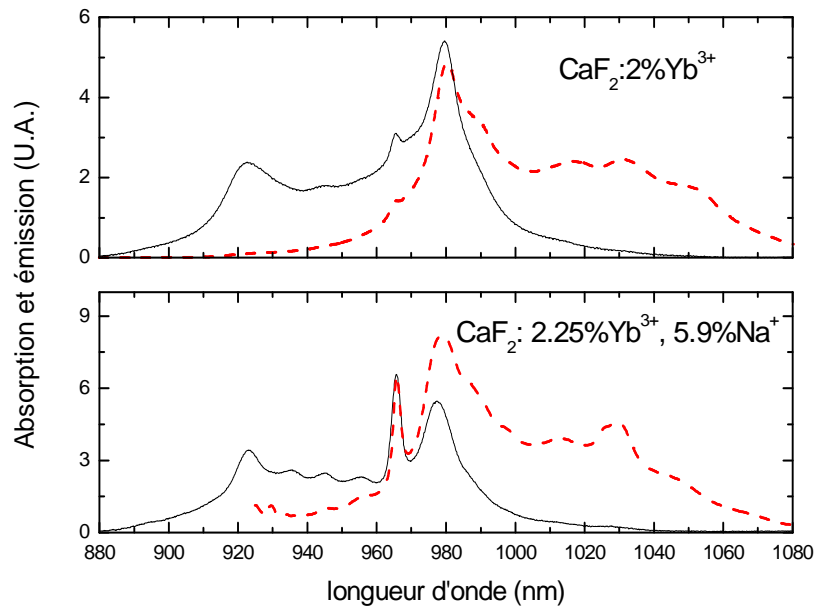


Figure II.F.8 : Spectres d'absorption et d'émission à température ambiante

Les spectres d'absorption et d'émission sont cependant caractérisés par des bandes larges similaires à celles relevées sur les cristaux simplement dopés Yb^{3+} . Ceci nous permet de conclure que les ions ytterbium dans la matrice de CaF_2 codopés Na^+ sont répartis à la fois en site de symétrie C_{2v} mais aussi sous la forme d'agrégats.

Les durées de vie des ions ytterbium trivalents dans cette configuration sont de 4.32ms alors que précédemment (chapitre I, paragraphe C.4), nous avons mesuré sur un cristal de $\text{CaF}_2 : 0.85\text{Yb}^{3+}$, 5% Na^+ , une valeur de 9.22ms. Il se peut que le cristal de $\text{CaF}_2 : 2.25\% \text{Yb}^{3+}$, 5.9% Na^+ présente une trop forte proportion d'ions Yb^{3+} non appariés avec des ions sodium. Ils sont alors répartis sous la forme d'agrégats favorisant les transferts d'énergie, ce qui augmente la probabilité de piégeage entraînant une réduction de la durée de vie effective. Cette durée de vie est cependant nettement supérieure à celle obtenue sur les cristaux simplement dopés ytterbium. Le codopage va par conséquent, être très favorable pour la réalisation de systèmes lasers en régime déclenché.

F.2.2. Essais lasers

❖ Résultats expérimentaux

Des essais lasers ont été entrepris sur le cristal de CaF₂ dopé 5.9%at. Na⁺ et 2.2%at. Yb³⁺ (5.39×10^{20} ions/cm³).

Le miroir de sortie a une transmission de 3.8% à la longueur d'onde laser. La courbe de rendement laser est reportée sur la figure II.F.9.

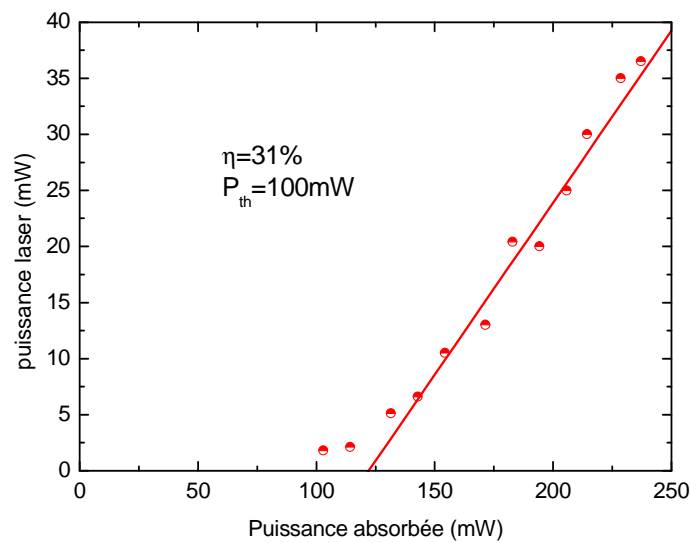


Figure II.F.9 : Courbe de rendement laser en pompage Sa :Ti d'un cristal de CaF₂: 2.25%Yb³⁺, 5.9%Na⁺, ep=4.75mm

L'émission laser a pu être obtenue à 1030nm, proche de la transition associée aux sites C_{2v} (1027nm, I.C.7). Le seuil est de 350mW en puissance incidente mais de 100mW si on se ramène à la puissance absorbée. Le rendement est de 31% en puissance absorbée et il a été possible d'extraire une puissance de 37mW pour une puissance de pompe de 800mW.

❖ Discussion

Les ions sodium dans la matrice de CaF₂:Yb³⁺, se répartissent sous la forme de sites C_{2v}, où chaque ion Na⁺ est apparié à un ion Yb³⁺ (Cf. Chapitre I, partie I.C.). Les ions terres rares dans cette configuration présentent des caractéristiques spectroscopiques proches des sites de

symétrie cubique. Ils admettent en effet des durées de vie longues qui vont être favorables au stockage d'énergie, ce qui est intéressant pour la réalisation de lasers en régime déclenché. Cette particularité explique l'engouement qui a été porté à cette matrice et qui a conduit à obtenir les premiers résultats lasers en régime à impulsions courtes de l'ordre de la picoseconde [Du2005] [Su2005]. Le codopage des cristaux de CaF₂:Yb³⁺ avec des ions sodium est défavorable pour la réalisation de sources lasers ultrabrèves de l'ordre de la femtoseconde puisque le caractère large bande disparaît lors de l'insertion des ions Na⁺ dans la matrice.

A l'inverse des deux études relatant l'effet laser [Du2005] [Su2005], où le pompage était réalisé à 976nm, il serait intéressant de pomper le système à environ 965nm (Cf. Chapitre I, partie I.C.), c'est à dire sur une des transitions associées aux sites mettant en jeu des ions Na⁺. Ce système nécessiterait une optimisation qui pourrait s'effectuer de façon théorique si l'on connaissait les sections efficaces des sites C_{2v}. Elles sont présentes dans la littérature, mais leur détermination est discutable [Xu2005] [Li2005] [Zhang2006] [Zhao2005], si on se réfère au calcul des sections efficaces d'absorption (Cf. II.B.), leur détermination nécessite la connaissance de la concentration des sites présents. Il faudrait par conséquent quantifier la proportion d'ions ytterbium trivalents appariés avec des ions sodium, ce qui n'est pas simple à réaliser.

G. Développements et applications du CaF₂:Yb³⁺

Etant donné le fort potentiel laser des cristaux de CaF₂:Yb³⁺, des collaborations sont nées avec différents laboratoires de recherche ainsi qu'avec des industriels. Au cours de cette partie, une énumération de ces différentes études va être réalisée, nous allons commencer par les résultats obtenus par le premier groupe de recherche qui s'est intéressé au potentiel laser de nos cristaux.

G.1. Lasers en régime continu

Des essais lasers ont été réalisés au sein de l'équipe ELSA de l'institut d'optique [Lucca2004] sur différents cristaux de fluorure dont un dopé 5%at. en ions ytterbium trivalents, d'épaisseur 4mm. Les cristaux ne sont pas traités antireflet, mais sont disposés dans la cavité à incidence de Brewster afin de limiter les pertes par réflexion. La cavité à bras repliés utilisée, est composée de trois miroirs, dont un coupleur de sortie de transmission 6%. La disposition de ces miroirs force le système à osciller sur un mode laser TEM₀₀ avec un waist de 100µm. La diode de pompe émettant à 980nm, est fibrée, elle présente une ouverture numérique de 0.22, un diamètre de cœur de 200µm et une puissance de 15W.

Une puissance laser de 5.8W a ainsi pu être obtenue en régime continu, avec une longueur d'onde d'émission localisée à 1053nm. Une accordabilité d'environ 60nm entre 1015 et 1075nm, a aussi été mesurée grâce à l'insertion dans la cavité d'un prisme, comme élément sélectif. Le seuil laser est de l'ordre de 2W avec un rendement de 45% en puissance incidente.

G.2. Lasers en régime à impulsions brèves

Toujours au sein de l'équipe ELSA de l'institut d'optique, le large domaine d'accordabilité obtenu sur des cristaux de CaF₂:Yb³⁺, a permis de réaliser des essais lasers en régime à impulsions brèves [Debourg2004].

Les premiers essais ont été effectués à l'aide d'une cavité à bras repliés composée de deux prismes permettant de compenser les phénomènes de dispersion induit par les éléments optiques de la cavité. Avec un cristal dopé 5%at. en ions ytterbium, des impulsions de 150fs

et de 220fs avec des puissances moyennes respectives de 880mW et 1.4W et un taux de répétition de 85MHz, ont été obtenues. Le remplacement des prismes par des miroirs « chirped », a permis d'obtenir des impulsions de 230fs, ce qui correspond à des énergies de 20nJ avec des puissances crêtes de 85kW. La fluorine dopée Yb³⁺ présente donc un potentiel très important pour la réalisation de lasers à impulsions brèves avec un bon rendement

D'autres mesures ont été entreprises par la suite, sans cependant donner de meilleurs résultats. Afin de réduire, les pertes intra-cavité, les échantillons ont été traités antireflets. Malheureusement, il semble que le revêtement n'adhère pas correctement à la fluorine, de plus les couches déposées ne supportent pas le flux de la puissance laser intra-cavité. Afin de pouvoir continuer cette étude, il faudrait disposer de traitements antireflets adéquats, adhérant au matériau et supportant le flux de puissance. Les essais ont aussi été réalisés sur des cristaux plus fortement dopés en ytterbium, cependant ces derniers se sont fracturés sous le flux de puissance de pompe. L'étude devrait être à présent réalisée en optimisant les cristaux, pour cela le choix des concentrations, ainsi que des épaisseurs des cristaux devraient être calculés minutieusement, ce qui permettrait de profiter au mieux du potentiel laser.

G.3. Amplificateurs optiques

Un fort intérêt est porté sur la réalisation de systèmes lasers permettant d'obtenir des impulsions présentant des puissances crêtes de l'ordre du péta watts (10^{18} - 10^{21} W/cm²). L'objectif est de pouvoir par la suite avoir une source permettant de travailler dans différents domaines de la physique encore non ou peu explorés (accélération de particules, génération de processus nucléaires, et recherche en astrophysique...) [Lzhkarev2005].

Ces systèmes lasers sont assez complexes. L'impulsion laser issue de la source va être étirée, ses impulsions vont passer de la centaine de femto-secondes, à quelque nano secondes, les impulsions lasers vont alors traverser différents éléments amplificateurs, puis lorsque l'énergie souhaitée est obtenue, l'impulsion va être recompressée. Les impulsions en sortie du dispositif vont être de l'ordre de la centaine de femto secondes et la puissance crête de l'ordre du pétawatt.

L'étude réalisée par V.V. Lzhkarev et al. [Lzhkarev2005], met en jeu des cristaux de YLF ainsi que des verres tous deux dopés Nd comme éléments amplificateurs. Le projet POLARIS (Petawatt Optical Laser Amplifier for Radiation Intensive Experiments), quant à

lui, profite des larges bandes des ions ytterbium trivalents. Des cristaux de KGW et de KYW dopés Yb, y sont utilisés pour l'amplification [Paunescu2004].

Les cristaux de CaF₂:Yb³⁺ présentent des sections efficaces plus faibles que celles mesurées sur le KGW et le YLF, mais leur conductivité thermique plus élevée en font des candidats intéressants pour la réalisation d'amplificateurs (Cf. Tab. II.B.4).

G.4. Lasers THz

Le principe de ces lasers consiste à obtenir deux modes lasers cohérents, ayant des longueurs d'ondes espacées de quelques nanomètres. A la sortie de la cavité laser, les deux modes générés vont alors être couplés dans un milieu mélangeur non linéaire et grâce à un battement entre eux, ils vont alors permettre la génération par différence de fréquence d'un signal optique dans le domaine du THz.

Afin de pouvoir interférer entre eux, les deux modes lasers doivent être corrélés et par conséquent être cohérents. Pour cela, ils sont issus d'un même milieu amplificateur qui doit admettre un large domaine d'accordabilité afin de générer des modes lasers espacés de quelques nanomètres.

La société Thalès s'est depuis peu intéressée aux propriétés des cristaux de fluorure dopés ytterbium et une collaboration récente est ainsi née. Le CaF₂:Yb³⁺ est venu alors concurrencer le KGW:Yb³⁺ qui était utilisé précédemment. Son utilisation présente l'avantage à l'inverse du KGW qui est biréfringent de ne pas avoir à se soucier de la polarisation des faisceaux lasers.

G.5. Guides d'ondes

Récemment des études ont été effectuées sur des guides d'ondes de CaF₂ dopés TR. Par MBE (Molecular Beam Epitaxy), c'est à dire par épitaxie par jet moléculaire, ainsi que par LPE (Liquid phase Epitaxy), (Épitaxie en phase liquide), des guides d'ondes dopés Pr³⁺ [Balaji1999] et Tm³⁺ [Renard2006], ont pu être fabriqués. La réalisation de guides d'ondes dopés Yb est une des alternatives à envisager à partir des cristaux de CaF₂, cette voie exploratoire sera introduite au cours du chapitre III.

H. Conclusion

Après une rapide description des particularités des ions Yb³⁺ ainsi que de la matrice de CaF₂, nous avons vu les propriétés spectroscopiques ainsi que le potentiel laser des cristaux de CaF₂:Yb³⁺. Au sein de la matrice de CaF₂, les ions ytterbium trivalents répartis à forte concentration sous la forme d'agrégats (>1%at.), présentent des bandes larges et plates d'émission et d'absorption qui sont combinées à une longue durée de vie radiative (2.1ms). Ces bandes ont de faibles sections efficaces mais leur largeur se trouve être très favorable pour le pompage diode, puisqu'elle permet de ne pas souffrir de la largeur spectrale de la source de pompe ainsi que des dérives en longueur d'onde.

Les propriétés spectroscopiques associées aux bonnes propriétés thermomécaniques nous ont conduit à prédire le fort potentiel laser des cristaux de CaF₂:Yb³⁺. La bonne conductivité thermique est en effet favorable pour la réalisation de sources lasers de fortes puissances et les bandes larges en émission idéales pour l'obtention de sources lasers accordables.

Les premiers essais lasers réalisés sur un cristal de CaF₂:1.7%at. Yb³⁺, ont conduit en pompage Sa:Ti à un rendement de 50.1% en puissance absorbée avec un seuil laser de 150mW. L'introduction d'un élément sélectif au sein de la cavité a permis d'obtenir l'émission sur une large bande spectrale s'étendant de 1000 à 1060nm. Par la suite, des essais lasers en pompage diode ont alors été entrepris en pompant à 917.5nm, ils ont conduit à des faibles rendements en puissance incidente de l'ordre de quelques pourcents avec des seuils lasers élevés (>1.5W). Afin de comprendre la nature de ces résultats, un modèle laser quasi-trois niveaux a été développé puis validé à l'aide des résultats présents dans la littérature. Nous avons ainsi pu mettre en évidence théoriquement l'influence du choix de la longueur d'onde de pompe sur les performances lasers. Le pompage autour à 917.5nm conduit à des plus grands domaines d'accordabilité que le pompage à 980nm, cependant, les rendements lasers attendus sont faibles tandis que les puissances seuils sont élevées. Bien que le pompage à 917.5nm conduise à un plus large domaine d'accordabilité, nous avons pu conclure qu'il était préférable de pomper autour de 980nm.

Nous avons ensuite exploré deux types de codopage, l'un avec du Nd³⁺ l'autre avec du Na⁺. Il en découle que l'utilisation du sodium est favorable pour la réalisation de sources lasers en régime déclenché, cependant il ne permet pas d'obtenir des sources lasers ultrabrèves de l'ordre de la femtoseconde puisque son introduction dans la matrice de CaF₂:Yb³⁺ occasionne une structuration des spectres. On perd ainsi le caractère bande large et plate,

propice à la réalisation de sources ultrabrèves. L'étude laser réalisée sur le Nd³⁺ est très préliminaire, ce codopage est cependant très intéressant puisqu'il permettrait d'augmenter grandement les efficacités de pompage grâce à ses fortes sections efficaces d'absorption. Les ions ytterbium dans cette configuration gardent de plus les mêmes propriétés spectroscopiques que lors d'un simple dopage. Grâce à une meilleure inversion de population, le caractère bande large des ions ytterbium pourraient alors conduire à de plus grands domaines d'accordabilité. L'utilisation du néodyme est donc particulièrement intéressant si l'on souhaite obtenir des domaines d'accordabilité plus important ou bien émettre à des plus courtes longueurs d'onde. L'étude spectroscopique a permis d'observer le transfert efficace des ions Nd³⁺ vers les ions Yb³⁺, il faudrait cependant expérimentalement trouver le rapport des concentrations de ces deux terres rares pour que les ions néodyme soient majoritairement appariés avec des ions ytterbium.

Les prédictions réalisées au cours de nos expériences quant au fort potentiel laser des cristaux de CaF₂ : Yb³⁺, ont par la suite pu être validées. La collaboration avec l'Institut d'Optique d'Orsay a permis en pompage diode à 980nm, d'obtenir l'émission laser continue avec de bons rendements de 45% en puissance incidente ainsi que l'émission laser en régime à impulsions courtes avec des impulsions de 150fs et de 220fs. La fluorine dopée terres rares présentent par ailleurs, un grand nombre d'avantages, lui permettant de concurrencer les matériaux lasers actuels.

Ce matériau qui se trouve être simple à synthétiser est depuis peu venu concurrencer les matériaux lasers actuels. Dans le cadre du projet POLARIS, il est rentré en compétition avec le YLF ainsi que le KGW et le KYW pour la réalisation d'amplificateurs massifs utilisés pour la génération de sources péta watts. Dans le cadre d'une collaboration avec Thalès il est venu également concurrencer le KGW, mais cette fois ci, pour la génération de sources lasers THz.

Il serait à présent intéressant d'utiliser le modèle laser théorique pour déterminer les caractéristiques idéales des cristaux suivant le type d'applications lasers souhaitées.

Références du chapitre 11

- [Agnesi2004] A. Agnesi, G. Carraro, A. Guandaline, G. Reali, E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli, « *1-mJ Q-switched diode-pumped Nd :BaY₂F₈ laser* », Opt. Exp. **12** (16), 3765-3769, 2004.
- [Augé1999] F. Augé, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougel, G. Aka, A. Kahn-harari, D. Vivien, « *Efficient and Tunable Continous-Wave Diode-Pumped Yb³⁺ :Ca₄GdO(BO₃)₃ Laser* », Appl. Opt. **38** (6), 976-979, 1999.
- [Augé2000] F. Augé, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougel, G. Aka, D. Vivien, « *Theoretical and Experimental Investigations of a Diode-Pumped Quasi-Three-Level Laser : The Yb³⁺-Doped Ca₄GdO(BO₃)₃(Yb :GdCOB) Laser* », IEEE J. Quantum Electron. **36**, 598-606, (2000).
- [Auzel2001] F. Auzel, F. Bonfigli, S. Gagliari, G. Baldacchini, « *The intensity of self-trapping and self-quenching for resonant transitions in solids; role of a cavity* », J. of Lum. **94-95**, 2393-297, (2001).
- [Auzel2003] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, « *Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb³⁺, Er³⁺, and Ho³⁺ doped Y₂O₃* », Opt. Mat. **24**, 103-109, (2003).
- [Balaji1999] T. Balaji, G. Lifante, E. Daran, R. Legros, G. Lacoste, « *Growth by molecular epitaxy and characterization of CaF₂: Pr³⁺ planar waveguides* », Thin Sol. Films **339**, 187-193, (1999).
- [Bednarkiewicz2002] A. Bednarkiewicz, W. Strek « *Laser-induced hot emission in Nd³⁺/Yb³⁺:YAG nanocrystallite ceramics* », J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 2503-2507, (2002).
- [Bendall1984] P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, J. Corish, P.W.M. Jacobs, « *Defect aggregation in anion-excess fluorites I. Clusters containing more than two impurity atoms* », J. Solid State Chem. **51**, 159-169 (1984).

[Bensalah2004] A. Bensalah, « *Caractérisation spectroscopique et potentialité laser proche infrarouge de l'ion Yb^{3+} dans les monocristaux massifs de fluorures YLiF_4 , LuLiF_4 , BaY_2F_8 et KY_3F_{10} tirés par la méthode Czochralski* », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (2004).

[Boulon2001] A. Brenier, G. Boulon, « *New criteria to choose the best Yb^{3+} -doped laser crystals* », Europhys. Lett. **55** (5), 647-652, (2001).

[Brenier2001] A. Brenier, « *A new evaluation of Yb^{3+} -doped crystals for laser applications* », J. of Lum. 92, 199-204, (2001).

[Catlow1984] C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney, « *Direct observations of the dopant environment in fluorites using EXAFS* », Nature **313**, 601-604, (1984).

[Chénais2002] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G. Aka, B. Viana, D. Vivien, « *Un nouveau cristal laser largement accordable le BOYS dopé à l'ytterbium* », J. Phys. IV **12**, 355, (2002).

[Chénais2003] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brenier, G. Boulon, « *Diode-pumped $\text{Yb} : \text{GGG}$ laser : comparison with $\text{Yb} : \text{YAG}$* », Opt. Mat. **22**, 99-106, (2003).

[Debourg2004] A. Lucca, G. Debourg, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, « *High-power diode-pumped $\text{Yb}^{3+} : \text{CaF}_2$ femtosecond laser* », Opt. Lett. **29** (23), 2767-2769, (2004).

[Demidovich2002] A.A. Demidovich, A.S. Grabtchikov, A.N. Kuzmin, V.A. Lisinetskii, V.A. Orlovich, « *Tunable operation of an all solid-state diode pumped Raman laser with self-frequency conversion* », Eur. Phys. J. AP **19**, 113-115 (2002).

[Dong2004] Y. Dong, G. Zhou, L. Su, W. Yang, J. Xu, « *Growth of CaF_2 block and dome by gradient freeze technique* », Mat. Lett. **58**, 2157-2160, (2004).

[Druon2002] F. Druon, S. Chesnais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G. Aka, B. Viana, S. Mohr, and D. Kopf, « *Diode-pumped $\text{YbSr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ femtosecond laser* », Opt. Lett. **27**, 197-199, (2002).

[Du2005] J. Du, X. Liang, Y. Wang, L. Su, W. Feng, E. Dai, Z. Xu, J. Xu, « *1 ps passively mode-locked laser operation of $\text{Na,Yb}:\text{CaF}_2$ crystal* », Opt. Express **13** (20), 7970-7975, (2005).

[Fan1987] Tso Yee Fan, Robert L. Byer, « *Modeling and CW Operation of a Quasi-Three-Level 946 nm Nd:YAG Laser* », IEEE J. Quantum Electron. **23** (5), 605-612, (1987).

[Gaumé2002] Romain Gaumé, « *Relations structures – propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion* », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris IV, (2002).

[Guyot2004] A. Bensalah, Y. Guyot, A. Brenier, H. Sato, T. Fukuda, G. Boulon, « *Spectroscopic properties of $\text{Yb}^{3+}:\text{LuLiF}_4$ crystal grown by the Czochralski method for laser applications and evaluation of quenching processes: a comparison with $\text{Yb}^{3+}:\text{YLiF}_4$* », J. of All. and Comp. **380**, 15-26, (2004).

[Hatch1964] S.E. Hatch, W.F. Parsons, R.J. Weagley, « *Hot-pressed polycrystalline $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ laser* », Appl. Phys. Lett. **5** (8), 153-154, (1964).

[Haumesser2000] Paul-Henri Haumesser, « *Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'ytterbium* », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris IV, (2000).

[Haumesser2001] P.H. Haumesser, R. Gaumé, J.-M. Benitez, B. Viana, B.Ferrand, G. Aka, D. Vivien « *Czochralski growth of six Yb-doped double borate and silicate laser materials* », J. of Cryst. Growth **233**, 233-242, (2001).

[Haumesser2002] P.H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, and D.Vivien, « *Determination of laser parameters of ytterbium-doped oxide crystalline materials* », J. Opt. Soc. Am. B **19**, 2365-2375, (2002).

[Ito2004] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda, G. Boulon, « *Crystal growth, Yb^{3+} spectroscopy, concentration quenching analysis and potentiality of laser emission in $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$* », J. Phys.: Condens. Matter **16**, 1501-1521, (2004).

[Jaue1999] D. Jaue, J. Capmany, J.A. Sanz Garcia, A. Brenier, G. Boulon, J. Garcia Solé « *Nd^{3+} ion based self frequency doubling solid state lasers* », Opt. Mat. **13**, 147-157, (1999).

[Jaue2004] D. Jaue, M. de la O Ramirez, L. Bausá, A. Speghini, M. Bettinelli, E. Cavalli, « *Influence of Nd^{3+} and Yb^{3+} concentration on the $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy-transfer efficiency in the $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ nonlinear crystal: determination of optimum concentrations for laser applications* », J. Opt. Soc. Am. B **21** (6), 1203-1209, (2004).

[Kazanskii2005] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.E. Nikiforov, A. Yu. Zaharov, M. Yu. Ougrumov, G.S. Shakurov, « *EPR spectra and crystal field of heamer rare-earth clusters in fluorites* », Phys. Rev. B **72**, 1-10, (2005).

[Keyes1964] R.J. Keyes, T.M. Quist, « *Injection luminescent pumping of $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$ with GaAs Diode Lasers* », Appl. Phys. Lett. **4** (3), 50-52, (1964).

[Koechner1999] W. Koechner, « *Solid State laser engineering* », Springer-Verlag Berlin Heidellung, (1999).

[Kränkel2004] C. Kränkel, D. Fagundes-Peters, S.T. Fredrich, J. Johannsen, M. Mond, G. Huber, M. Bernhagen, R. Uecker, « *Continuous wave laser operation of $\text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$* », Appl. Phys. B **79**, 543-546, (2004).

[Krupke1986] W.F. Krupke, M.D. Shinn, J.E. Marion, J.A. Caird, S.E. Stokowski, « *Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium-and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet* », J. Opt. Soc. Am. B **13** (1), 102-113, (1986).

[Krupke2000] W.F. Krupke, « *Ytterbium solid-state lasers. The first decade* », Selected Topics in Quantum El., IEEE **6** (6), 1287-1296, (2000).

[Lacovara1991] P. Lacovara, H. Choi, C. Wang, R. Aggarwal, T. Fan, « *Room-temperature diode-pumped Yb :YAG laser* », Opt. Lett. **16**, 1089-1091, (1991).

[Langrock2002] C. Langrock, D.S. Hum, E. Diamanti, M. Charbonneau-Lefort, S. Wong, A. Bullington, S. Koseki, M. Wiemer, K. Braden, H. Altug, S. Bank, V. Lordi, C. Barnes, B. Cowan, P. Lu, K. Wang, G. Risk, S. Kim, J. Chuang, X. Xie, W. Zhao, K. Yu, A. Ozcan, J. Wisdom, S. Kim, A. Kahili, « *Laser Diode CW Pumped Nd:YAG Laser* », IEEE JSTQE **XX** (Y), 101-103, (2002).

[Li2005] L. Su, J. Xu, H. Li, L. Wen, Y. Zhu, Z. Zhao, Y. Dong, G. Zhou, J. Si, « *Sites structure and spectroscopic properties of Yb-doped and Yb, Na-codoped CaF_2 laser crystals* », Chem. Phys. Lett. **406**, 254-258, (2005) et erratum Chem. Phys. Lett. **412**, 236, (2005).

[Li2006] W. Li, H. Pan, L. Ding, H. Zeng, G. Zhao, C. Yan, L. Su, J. Xu, « *Diode-pumped continuous-wave and passively mode-locked Yb:GSO laser* », Opt. Exp. **14** (2), 686-695, (2006).

[Liégard2005] F. Liégard, J. L. Doualan, R. Moncorgé, M. Bettinelli, « *$\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in a codoped metaphosphate glass as a model for Yb $^{3+}$ laser operation around 980 nm* », Appl. Phys. B **80** (8), 985-991, (2005).

[Limpert2002] J. Limpert, A. Liem, S. Höfer, H. Zellmer, A. Tünnermann, « *150 W Nd/Yb Codoped Fiber Laser at 1.1 μm* », proceeding CLEO, Long Beach, CA, paper CthX1, (2002).

[Lozhkarev2005] V.V. Lozhkarev, G.I. Friedman, V.N. Ginzburg, E.V. Katin, E.A. Khazanov, A.V. Kirsanov, G.A. Luchinin, A.N. Mal'shakov, M.A. Martyanov, O.V. Palashov, A.K. Poteomkin, A.M. Sergeev, A.A. Shaykin, I.V. Yakovlev, S.G. Garanin, S.A. Sukharev, N.N. Rukavishnikov, A.V. Charukhchev, R.R. Gerke, V.E. Yashin, « *200 TW 45 fs laser based on optical parametric chirped pulse amplification* », Opt. Express **14** (1), 446-454, (2005).

[Lucca2004] A. Lucca, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, « *High-power tunable diode-pumped $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ laser* », Opt. Lett. **29** (16), 1879-1881, (2004).

[Maiman1960] T.H. Maiman, « *Stimulated Optical Radiation in Ruby* », Nature **187**, 493-494, (1960).

[McCumber1964] D.E. McCumber, « *Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra* », Phys. Rev. **136**, A954-A957, (1964).

[Orlovskii1998] Y.V. Orlovskii, T.T. Basiev, S.A. Abalakin, I.N. Vorob'ev, O.K. Alimov, A.G. Papashvili, K.K. Pukhov, « *Fluorescence quenching of the Nd^{3+} ions in different optical centers in fluorite-type crystals* », J. of Lum. **76-77**, 371-376, (1998).

[Orlovskii2002] Yu. V. Orlovskii, T. T. Basiev, A. G. Papashvili, I. N. Vorob'ev, O. K. Alimov, V. V. Osiko, J. Heber, « *Inhomogeneous broadening of the dynamically split Kramers spectral line and up-conversion in the pair and quartet centers in $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$* », J. Lumin. **99** (3), 223-236, (2002).

[Paunescu2004] G. Paunescu, J. Hein, R. Sauerbrey, « *100-fs diode-pumped $\text{Yb}:\text{KGW}$ mode-locked laser* », Appl. Phys. B **79**, 555-558, (2004).

[Payne1991] S.A. Payne, J.A. Caird, L. L. Chase, L. K. Smith, N. D. Nielsen, W.F. Krupke, « *Spectroscopy and gain measurements of Nd^{3+} in SrF_2 and other fluorite-structure hosts* », J. Opt. Soc. Am. B **8**, 726, (1991).

[Peterson1997] P. Peterson, M.P. Sharma, A. Gavrielides, « *Modeling of $\text{Yb}:\text{YAG}$ tuning curves* », Opt. Com. **134**, 155-160, (1997).

[Petit2004] V. Petit, J.-L. Doualan, P. Camy, V. Ménard, R. Moncorgé, « *CW and tunable laser operation of Yb^{3+} doped CaF_2* », Appl. Phys. B **78** (6), 681-684, (2004).

[Petit2005] J. Petit, P. Goldner, B. Viana, « *Laser emission with low quantum defect in $\text{Yb}:\text{CaGdAlO}_4$* », Opt. Lett. **30** (11), 1345-1347, (2005).

[Petit2006] J. Petit, « *Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissances* », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris IV, (2006).

[Renard2005] S. Renard, « *Synthèse, spectroscopie sélective et fonctionnement laser de $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ sous forme massive et en couches minces* », Thèse de doctorat, Université de Caen, (2005).

[Renard2006] S. Renard, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, M. Couchaud, B. Ferrand, « *$\text{Tm}^{3+}:\text{CaF}_2$ planar waveguides grown by liquid phase epitaxy on CaF_2 substrates showing signal enhancement at $1.92\mu\text{m}$* », Opt. Mat. on line, (2006).

[Rigrod1965] W.W. Rigrod, « *Saturation Effects in high-Gain Lasers* », J. of Appl. Phys **36**, 2487-2490, (1965).

[Schellhorn2002] Martin Schellhorn, Antoine Hirth, « *Modeling of Intracavity-Pumped Quasi-Three-Level Lasers* », IEEE J.Q.E. **38**, 1455-1464, (2002).

[Sobolev1978] B.P. Sobolev, P.P. Fedorov, « *Phase diagrams of the $\text{CaF}_2-(\text{Y}, \text{Ln})\text{F}_3$ systems I. Experimental* », J. of the Less-Common Metals **60**, 33-46, (1978).

[Sorokin1961] P.P. Sorokin, M.J. Stevenson, « *Solid-state optical maser using divalent samarium in calcium fluoride* », IBM J. Research **5**, 56, (1961).

[Sousa2001] D. F. de Sousa, F. Batalioto, M. J. V. Bell, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, « *Spectroscopy of Nd^{3+} and Yb^{3+} codoped fluoroindogallate glasses* », J. of Appl. Phys. **90** (7), 3308-3313, (2001).

[Su2005] L. Su, J. Xu, Y. Xue, C. Wang, L. Chai, X. Xu, G. Zhao, « *Low-threshold diode-pumped $\text{Yb}^{3+}, \text{Na}^{+}:\text{CaF}_2$ self-Q-switched laser* », Opt. Express **13** (15), 5635-5640, (2005).

[Sugimoto1995] N. Sugimoto, Y. Ohishi, Y. Katoh, A. Tate, M. Shimokozono, S. Sudo, « *A ytterbium- and neodymium-co-doped yttrium aluminum garnet-buried channel waveguide laser pumped at $0.81\mu\text{m}$* », Appl. Phys. Lett. **67** (5), 582-584, (1995).

[Weber1971] M. J. Weber, « *Optical Properties of Yb^{3+} and Nd^{3+} - Yb^{3+} Energy Transfer in YAlO_3* », Phys. Rev. B **4** (9), 3153-3159, (1971).

[Xu2005] L. Su, J. Xu, H. Li, L. Wen, W. Yang, Z. Zhao, J. Si, Y. Dong, G. Zhou, « *Crystal growth and spectroscopic characterization of Yb-doped and Yb, Na-codoped CaF_2 laser crystals by TGT* », J. of Cryst. Grow. **277**, 264-268, (2005).

[Yan2006] C. Yan, G. Zhao, L. Su, X. Xu, L. Zhang, J. Xu, « *Growth and spectroscopic characteristics of Yb:GSO single crystal* », J. Phys.:Condens. Matter **18**, 1325-1333, (2006).

[Yiou2005] S. Yiou, F. Balembois, P. Georges, « *Numerical modeling of a continuous-wave Yb-doped bulk crystal laser emitting on a three-level laser transition near 980nm* », J. Opt. Soc. Am. B **22** (3), 572-581, (2005).

[Zaouter2005] Y. Zaouter, F. Druon, F. Balembois et P. Georges, J. Petit, P. Goldner, et B. Viana, « *Génération d'impulsions femtoseconde à partir d'un cristal d' $\text{Yb}^{3+}:\text{CaGdAlO}_4$* », proceeding Colloq 9 Dijon, (2005).

[Zhang1999] H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, P. Wang, X. Liu, R. Cheng, J. Dawes, P. Dekker, S. Zhang, L. Sun, « *Growth and laser properties of Yb: $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ crystal* », J. of Cryst. Growth **200**, 335-338, (1999).

[Zhang2006] J. Xu, L. Su, D. Zhang, J. Du, X. Liang, Y. Xue, L. Chai, X. Xu, G. Zhao, « *Thermal, spectroscopic and laser properties of Yb^{3+} , $\text{Na}^+:\text{CaF}_2$ single crystals* », J. Cryst. Growth **291**, 267-271 (2006).

[Zhao2005] L. Su, J. Xu, H. Li, W. Yang, Z. Zhao, J. Si, Y. Dong, and G. Zhou, « *Codoping Na^+ to modulate the spectroscopy and photoluminescence properties of Yb^{3+} in CaF_2 laser crystal* », Opt. Lett. **30**, 1003-1005, (2005).

Chapitre III.

Emission laser à 980nm à partir de guides d'ondes dopés Yb^{3+}

Chapitre III : Emission laser à 980nm à partir de guides d'ondes dopés Yb³⁺

L'étude de sources lasers brillantes et compactes émettant à 980nm a connu un fort engouement depuis l'avènement des amplificateurs optiques à base d'erbium [Dai2004] [Long2001] [Ylä-Jarkko2003]. Les fibres optiques utilisées pour le transport d'informations dans le domaine des télécommunications présentent un coefficient linéique d'atténuation faible autour de 1.5µm, cependant, si l'on souhaite propager une information à très longue distance, il est nécessaire d'utiliser des amplificateurs optiques. L'ion erbium présente une transition d'émission vers 1.53µm, et se trouve le candidat idéal pour la réalisation de tels composants. La première génération d'amplificateurs était principalement pompée par diodes lasers à 1480nm, cependant, ce type de pompage conduit à un laser quasi-trois niveaux, qui se trouve limité par l'inversion de population. L'intérêt de pomper les ions erbium à 980nm réside dans le fait que, cet ion présente à cette longueur d'onde des sections efficaces d'absorption élevées et que, ce pompage facilite l'inversion de population, car le laser erbium devient un laser quasi quatre-niveaux [Strohhöfer2003].

Les systèmes lasers à 980nm présentent aussi un intérêt pour la réalisation de sources à environ 488nm par doublage de longueur d'onde qui permettraient de remplacer par des systèmes compacts les lasers à Argon actuels [Bouchier2005] [Kim2005] [Soh2004].

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la réalisation d'une source laser compacte pompée diode en guides d'ondes planaires. Nous avons réalisé une étude théorique permettant de déterminer les caractéristiques géométriques et optiques d'un tel système puis deux voies d'explorations ont été entreprises pour réaliser des guides d'ondes favorables à la réalisation de systèmes lasers compacts. Cette étude est l'amorce d'un travail qui conduira à l'obtention d'un système laser en optique planaire pouvant conduire à un transfert de technologie puisqu'il représente une amélioration considérable en terme d'intégration par rapport à un laser à fibre.

Au cours de ce chapitre, les différentes sources présentes sur le marché seront exposées, puis les avantages offerts par l'optique guidée seront mis en évidence grâce à l'étude théorique de l'effet du confinement de la puissance de pompe sur l'accordabilité laser. Nous introduirons ensuite les enjeux technologiques à relever pour réaliser un tel système laser et nous montrerons ainsi l'influence du choix de la diode laser de pompe sur les

caractéristiques géométriques et optiques des guides d'ondes. Ces paramètres nous conditionneront par la suite quant au choix de la méthode de fabrication des guides d'ondes.

Au cours des parties B et C, nous nous intéresserons à la réalisation d'une source laser compacte à base de silice dopée Yb^{3+} par pulvérisation magnétron réactive. La technique de dépôt des couches de SiO_2 :Yb, Ge, Ti ainsi que les paramètres de synthèse seront détaillés. La caractérisation optique des couches sera alors exposée, puis, au cours de la partie C, les paramètres des guides seront discutés en s'appuyant sur un modèle laser théorique.

La partie D sera consacrée à une seconde voie d'exploration qui est l'implantation ionique du CaF_2 : Yb^{3+} .

A. Généralités

A.1. Choix de la source laser permettant l'émission à 980nm

A.1.1. Sources lasers à 980nm

A.1.1.1. Laser à base de semi-conducteurs

Il est légitime de se poser la question de l'intérêt d'une source laser à base d'ytterbium en fibre, en guide ou à partir de cristaux massifs, émettant de façon continue à 980nm alors que des semi-conducteurs permettent déjà d'obtenir cette émission avec des puissances élevées. On peut en effet aujourd'hui se procurer des sources composées de barrettes de diodes dont les puissances sont supérieures au kilowatt (exemple : *Roithner LaserTechnik*).

En fait, les sources lasers à 980nm ont dans la plupart des cas pour application le pompage des fibres optiques dopées erbium ou co-dopées erbium-ytterbium destinées aux amplificateurs optiques. Ces fibres dopées ont en général des cœurs de quelques microns et sont monomodes spatialement. Le couplage de la puissance d'une diode laser n'est donc efficace que si la diode possède une faible divergence, ainsi qu'une grande qualité de faisceau, c'est à dire un M^2 proche de 1 (Chapitre II, éq. II.E.13).

Les résultats présentés dans le tableau III.A.1 récapitulent quelques caractéristiques de semi-conducteurs émettant à 980nm.

En 2003, Mc Inerney et al. ont présenté un semi-conducteur émettant à 980nm, avec une puissance de 0.5W et un M^2 de l'ordre de 1.1 [McInerney2003] (tab. III.A.1). Les sources continues émettant à 980nm via des semi-conducteurs, ont des brillances de plus en plus élevées mais la puissance disponible à la sortie d'une diode quasi-monomode reste inférieure au watt [Ylä-Jarkko2003]. La valeur du M^2 se détériore lorsque la puissance augmente.

Réf.	Longueur d'onde (nm)	Puissance (W)	M^2	Semi-conducteur
[Mooradian2001]	980	$P > 1$ $0.5 < P < 1$	10-20 1.2	InGaAs
[Michel2004] [Michel2005]	980	1	2.9	GaInAs/(Al)GaAs
[Müller2004]	980	0.42	-	InGaAs/GaAs
[Krakowski2003]	980	1	< 3	InGaAs
[McInerney2003]	980	1 0.5	< 10 1.05-1.1	GaAs/AlGaAs

Tableau III.A.1 : Performances de quelques semi-conducteurs à 980nm

En fait lorsque le courant au niveau des jonctions des semi-conducteurs augmente, les modes lasers d'ordres élevés sont favorisés. Par conséquent pour obtenir un mode laser, avec des faibles divergences, de faibles courants sont requis. Ils favorisent alors un mode propre de faible divergence mais aussi de faible puissance.

Afin d'augmenter les puissances de sortie, des travaux sur la géométrie des cavités ont été réalisés et ont conduit à des diodes avec adaptateurs [Krakowski2003]. Afin de ne pas favoriser les modes d'ordre élevés, la cavité présente une structure évasée permettant une sélection des modes. Cette sélection entraîne cependant, des pertes qui ne permettent alors pas d'obtenir des puissances élevées.

A.1.1.2. Lasers à base de matériaux dopés ytterbium

❖ Cavités classique

A notre connaissance seules deux études rapportent l'obtention de l'effet laser en régime continu autour de 980nm avec des cristaux massifs dopés ytterbium [Bouchier2005].

Le S-FAP : Yb^{3+} ainsi que le KYW : Yb^{3+} ont conduit respectivement à l'émission laser à 985 et 981nm [Yiou2003]. L'effet laser autour de 980nm nécessite de fortes intensités de pompe et par conséquent les essais ont été menés en pompage Sa :Ti.

Bien que les modélisations conduisent à prédire une bonne efficacité laser du $\text{S-FAP}:\text{Yb}^{3+}$ en pompage diode [Yiou2005], sa faible conductivité thermique de $2\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Chap. II, tableau II.C.3) risque d'entraîner des fractures.

L'utilisation de cristaux dopés Yb^{3+} pour réaliser des systèmes lasers compacts et efficaces semble donc peu adaptés.

❖ Lasers à fibres dopées

La première démonstration de l'effet laser à 980nm à partir d'une fibre monomode date de 1989 [Armitage1989]. Les auteurs de cette étude ont, grâce aux simples réflexions de Fresnel aux interfaces air-fibre, et par un pompage réalisé à l'aide d'une diode laser, réussi à obtenir l'effet laser. La fibre de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ dopée Yb^{3+} présentait un cœur de $2.1\mu\text{m}$ ainsi qu'une longueur de 8.6cm. Elle a permis l'obtention de l'effet laser à 980nm en délivrant une puissance de 10mW pour une puissance de pompe de 48mW.

Les fibres optiques de par leur longueur sont des milieux à fort gain, utiles pour la réalisation de lasers de forte puissance. L'inconvénient majeur des fibres optiques monomodes a longtemps été leur faible ouverture numérique qui tend à réduire l'efficacité de pompage optique [Kurkov2001]. L'obtention de l'effet laser à 980nm, requiert des inversions de population supérieures à 50%, par conséquent le milieu à gain se doit d'être entièrement drainé [Kurkov2001] [Zenteno2001]. Afin de remédier à ces problèmes, les fibres doubles gaines ont alors été développées, elles sont composées de trois interfaces d'indice de réfraction différent, permettant l'obtention d'ouvertures numériques plus importantes.

Les premiers lasers autour de 980nm à partir de ces fibres doubles gaines datent du début des années 2000. On peut citer L. A. Zenteno et al. qui ont obtenu une émission laser à 978nm à l'aide d'une de ces fibres dopées Yb^{3+} de 30cm de longueur [Zenteno2001]. Ils sont ainsi parvenus à une puissance de 1W, avec des rendements en puissance absorbée de 48%, et un mode laser de M^2 inférieur à 1.2. Ce résultat est intéressant, puisqu'il a permis de faire état de puissances lasers supérieures à 500mW, autour de 980nm, pour des faisceaux de très faibles divergences.

L'utilisation de fibres doubles gaines permet d'obtenir des ouvertures numériques plus importantes que celles des fibres simple gaine mais aussi de plus grandes sections de gaine favorisant le pompage optique. Le pompage est effectué dans la gaine d'indice n_2 et le faisceau de pompe va alors se propager à la fois dans la gaine et dans le cœur d'indice n_1 . Les

différentes réflexions de ce faisceau de pompe dans les parties d'indices n_1 et n_2 vont permettre d'optimiser le pompage et d'obtenir des inversions de population plus homogènes.

Certains modes de pompe de type hélicoïdaux vont cependant pouvoir se propager dans la gaine sans jamais rencontrer le cœur de la fibre. Pour s'affranchir de ces modes de pompe qui ne participent pas au pompage de la zone à gain, il suffit alors de briser la symétrie de la fibre et ainsi de forcer le faisceau de pompe à se réfléchir sur les interfaces gaine – cœur. De cette manière le nombre de réflexions du faisceau de pompe dans la gaine augmente et ainsi, la probabilité pour que le faisceau rencontre la zone à gain est plus importante, ce qui accroît l'efficacité du pompage.

Pour cela, des fibres présentant des géométries variant ont été développées et quelques-unes d'entre elles sont présentées sur la figure III.A.1. Les fibres a) à e) de cette figure ont des surfaces de gaines plus ou moins exotiques.

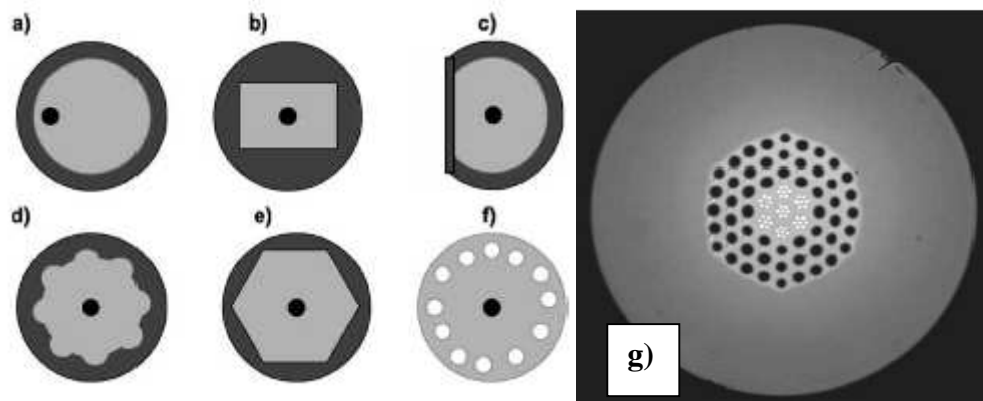


Figure III.A.1 : Exemples de fibres optiques actuelles [Müller2006]

(Structures brevetées : a) cœur excentré, Snitzer, US 481 5079, b) rectangle Snitzer, US4815079, c) forme en D, Zellmer DE 19535526, d) étoile, Digiovanni, US 5873923, e) polygone, Muendel, US 5533163, f) Digionvanni, US 59076522)

(g) fibre micro structurée dopée Yb)

L'utilisation de fibres double gaine permet par conséquent d'augmenter l'efficacité de pompage grâce à de plus grandes ouvertures numériques mais aussi grâce à des sections de gaine plus importantes rendant possible la réalisation de structures complexes interdisant les modes de pompe hélicoïdaux.

Les paramètres des premières fibres lasers conduisant à l'obtention de l'effet laser autour de 980nm sont présentés dans le tableau III.A.2. On peut constater que les fibres doubles gaines [Kurkov2001] ont des ouvertures numériques très supérieures à celles des fibres monomodes [Bouchier2004].

Par la suite afin d'augmenter les performances lasers de ces systèmes, les fibres double gaine (à saut d'indice) se sont trouvées concurrencées par les fibres photoniques. On peut citer les deux premières études de R. Selvas et al. [Selvas2003] et de K.H. Ylä-Jarkko et al. [Ylä-Jarkko2003] qui ont, en utilisant une fibre photonique, obtenu respectivement des puissances de 1.4W et 3.5W aux alentours de 980nm. Ces fibres permettent d'augmenter encore de façon considérable les ouvertures numériques des fibres optiques. Si on se réfère à deux études récentes, l'une travaillant sur des fibres monomodes [Bouchier2004] et l'autre sur des fibres photoniques [Selvas2003], des ouvertures numériques respectives de 0.13 et 0.7 peuvent être observées (tab. III.A.2).

De par le tableau III.A.2, on constate que les fibres optiques concurrencent fortement les semi-conducteurs, car elles permettent d'obtenir des modes lasers quasiment limités par la diffraction avec des puissances supérieures à 3W [Ylä-Jarkko2003].

	η (% P. inc.)	η (% P. abs)	P _{th} (abs) (mW)	P _{th} (Inc) (mW)	P. (W)	M ²	λ (nm)	C. en Yb ³⁺ (ions. cm ⁻³)	Ouverture numérique	Type de fibre
[Armitage1989]	38	-	-	< 20	0.01	-	-	210 ²⁰	0.29	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ monomode
[Zenteno2001]	48	-	-	330	1	<1.2	978	-	0.5	Fibre double gaine avec une gaine dissymétrique permettant de réduire les modes hélicoïdaux
[Kurkov2001]	60	-	-	800	0.800	-	978	-	0.22	Fibre double gaine avec réseaux de Bragg
[Ylä-Jarkko2003]	42	65	260	410	3.5	1.2	977	-	0.5	Fibre photonique « Jacked air- clad »
[Selvas2003]	-	37	120	-	1.2	-	977	-	0.7	Source ESA, fibre photonique
	-	68	400	-	1.4	≈ 1	977	-	0.14	Fibre monomode laser
[Kim2005]	34	-	-	9200	3.1	1.09	980	-	0.48	Fibre photonique dopée Yb et Al.
[Bouchier2004]	50	-	-	-	0.340	-	977	4.8 10 ¹⁹	0.13	Fibre monomode, source ESA
[Soh2004]	40	-	-	-	2.7	1.8	978	-	0.5	Fibre photonique « Jacketed airclad » Source ESA

Tableau III.A.2 : Résultats lasers à 980nm en régime continu à partir de fibres dopées Yb³⁺

❖ *Lasers en guides d'ondes planaires*

Les guides d'ondes intégrés en technologie planaire, à l'inverse des fibres optiques qui sont encombrantes et fragiles, permettent d'intégrer plusieurs composants sur un seul et même substrat [Florea1999].

Des guides d'ondes dopés ytterbium pour lesquels l'émission laser a pu être mise en évidence, ont été fabriqués par échange ionique dans des verres [Florea1999], dans du YAG par diffusion [Griebner2000] et par implantation ionique [Hanna1996]. Les résultats lasers associés concernent cependant l'émission autour de 1030nm avec tantôt un pompage $\text{Sa}:\text{Ti}$ à 910nm [Florea1999], tantôt un pompage diode à 940nm [Griebner2000]. A notre connaissance, aucune étude n'a jusqu'à présent, été réalisée ou n'a abouti à l'obtention d'un effet laser à 980nm à partir de guides d'ondes dopés ytterbium.

D'autres études ont été réalisées sur des guides d'ondes codopés Yb-Er, fabriqués par échange ionique [Vossler1995] et par pulvérisation magnétron réactive [Chiasera2004]. Comme pour les fibres optiques le pompage est alors réalisé à 980nm sur les ions ytterbium qui transfèrent leur énergie vers les ions erbium.

Nous allons à présent exposer une étude permettant de mettre en évidence les potentialités lasers de ces systèmes pour une émission laser autour de 980nm.

A.1.2. Potentialités lasers des guides d'ondes dopés Yb^{3+}

Afin de pouvoir observer le potentiel laser des guides d'ondes dopés Yb^{3+} , le modèle laser quasi-trois niveaux théorique, présenté au cours du chapitre III, a été utilisé.

De façon rigoureuse, le calcul devrait tenir compte de la propagation des modes dans le guide, cependant, afin de réduire le temps de calcul, nous avons décidé en première approche de considérer un guide canal, avec un simple top-hat (super gaussienne d'ordre élevé) pour simuler le mode laser ainsi que le mode de pompe.

Ayant au cours des chapitres précédents (Chapitre II, partie B), caractérisé spectroscopiquement les ions ytterbium dans la fluorine, les calculs qui vont suivre prendront en considération ces grandeurs. La longueur d'onde de pompage est centrée sur le premier maximum d'absorption de l'ytterbium dans la matrice de CaF_2 qui se trouve être à 920nm (Chapitre III). Le guide canal considéré a une longueur de 1cm, une épaisseur de 10 μm , une

largeur de $20\mu\text{m}$ ainsi qu'une concentration de 5%at. en ions Yb^{3+} , soit un nombre d'ions de $1.2 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$. Les paramètres spectroscopiques sont récapitulés dans le tableau III.A.3.

λ_p (nm)	$\sigma_a(\lambda_p)$ (cm^2)	$\sigma_e(\lambda_p)$ (cm^2)	τ (ms)
920	$2.19 \cdot 10^{-21}$	$8.7 \cdot 10^{-23}$	2.4

Tableau III.A.3 : Paramètres spectroscopiques utilisés pour le calcul

❖ *Comparaison du domaine d'accordabilité laser entre un guide d'onde et un cristal massif*

Pour estimer la valeur des pertes de propagation dans des guides, nous nous sommes basés sur une étude réalisée sur le YAG :Nd [Flores-Romero2004]. Les guides qui y sont présentés, ont été fabriqués par implantation de protons, avec des énergies avoisinant 1MeV avec une dose de $5 \cdot 10^{16} \text{ions.cm}^{-2}$. Les cristaux ont subi des traitements thermiques mais présentent cependant, des pertes de propagation élevées de l'ordre de 5dB.cm^{-1} .

Le calcul a été mené en parallèle sur des cristaux massifs dopés Yb^{3+} . Nous avons considéré que le pompage était assuré par une diode laser fibrée émettant à 920nm, avec une ouverture numérique de 0.22 et un cœur de $50\mu\text{m}$ de rayon. On suppose des modes de pompe et laser tous deux gaussiens de waist $50\mu\text{m}$, le mode laser est présumé être un TEM_{00} de M^2 égale à 1.

L'épaisseur du cristal est prise égale à 1.27mm afin d'obtenir un volume pompé identique à celui des guides d'ondes. La transmission du coupleur de sortie a une valeur de 1% à la longueur d'onde laser. Dans le cas des cristaux massifs, les pertes de propagation sont évidemment plus faibles. Les calculs ont été réalisés en prenant en compte des pertes de propagation de 0.02dB/cm (soit 0.5% sur un passage) [Yiou2005]. Tout comme dans le cas de l'optique guidée, nous avons considéré un simple passage de la pompe ainsi qu'une puissance de 1.5W. Cette valeur correspond à la puissance de pompe délivrée par le laser Sa :Ti en notre possession.

Les résultats théoriques ont été reportés sur la figure III.A.2, les courbes a et b correspondent respectivement à l'accordabilité prédite dans le cas d'un guide d'onde et d'un cristal massif.

Nous constatons qu'avec le capital de puissance de pompe, dans le cas du guide d'onde, l'accordabilité théorique s'étend de 970 à plus de 1070nm, alors que dans le cas des cristaux massifs, elle s'étend seulement de 1030 à 1070nm.

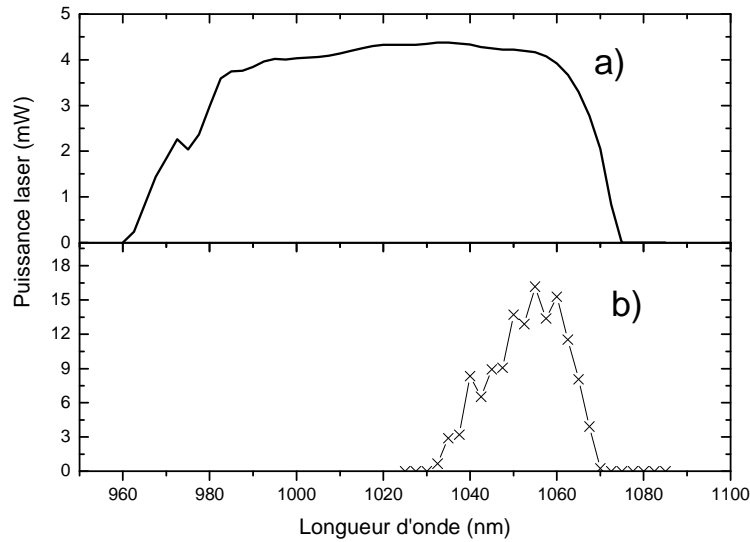


Figure III.A.2 : Courbes d'accordabilité (a) guides d'ondes, b) cristaux massifs).

Cette différence s'explique par une mauvaise inversion de population induite entre autre par la divergence de la diode laser. Dans le cas des guides d'ondes, l'intensité de pompe a une valeur de 500 kW/cm^2 , alors que dans le cas des cristaux massifs pompés par diode, la valeur est proche de 13 kW/cm^2 , ce qui n'est pas suffisant pour blanchir le milieu (Cf. Chap. III).

La courbe d'accordabilité prédite pour les cristaux massifs est structurée. Ceci peut s'expliquer par la prise en compte des sections efficaces d'absorption et d'émission aux grandes longueurs d'ondes qui sont bruitées (Chapitre II, partie B.3).

L'optique guidée permet donc, grâce au confinement du signal de pompe, d'obtenir l'accordabilité sur un large domaine spectral et notamment de prédire l'émission laser à 980nm. Précédemment au cours du chapitre II, nous avons vu que l'utilisation de cristaux massifs, suite à un pompage optique autour de 920nm, permettait d'obtenir l'effet laser autour de 980nm (Chapitre II, partie E, fig. II.E.17), les puissances seuils étaient cependant supérieures à plusieurs dizaines de watts. L'optique guidée permet grâce au confinement d'obtenir de fortes intensités de pompe qui vont favoriser l'émission laser aux courtes longueurs d'ondes avec des puissances de pompe raisonnables.

Les pertes de propagation considérées étant élevées, les puissances lasers calculées dans le cas des guides d'ondes sont cependant médiocres. Afin d'augmenter les performances lasers du système, différentes actions sont envisageables. Nous pouvons jouer sur les caractéristiques géométriques des guides d'ondes, augmenter la concentration des cristaux utilisés et optimiser la transmission du coupleur de sortie. Nous allons voir que nous pouvons parvenir, simplement en jouant sur la valeur de la transmission du coupleur de sortie, à augmenter notablement les puissances relatives.

Sur la figure III.A.3, la puissance laser est représentée en fonction de la longueur d'onde laser pour différentes valeurs de coupleurs de sortie.

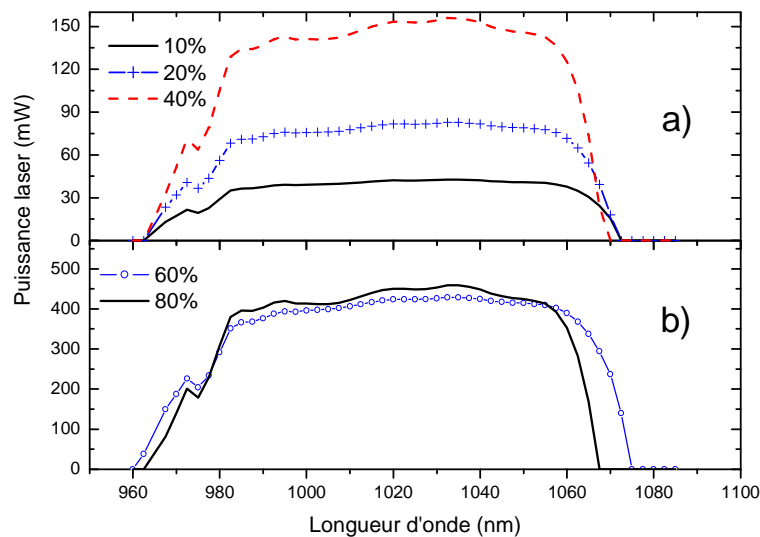


Figure III.A.3 : Puissance laser en fonction de la transmission des coupleurs de sortie (pertes de propagation (a) 5dB/cm et (b) 1dB/cm)

Il faut bien évidemment considérer les tendances et non les valeurs des puissances puisque le calcul a été mené en considérant certaines hypothèses (pertes, profil de pompe et laser comme étant un top-hat), qui peuvent conduire à des valeurs de puissances différentes de la réalité. Même si les valeurs de puissance sont données à titre indicatif, pour que l'on puisse avoir des chances de réaliser de façon expérimentale des essais lasers concluants, il faudrait avoir des pertes de propagation plus faibles que 5 dB.cm^{-1} . Pour illustrer cela, les calculs présentés sur la figure III.A.3 b), ont été réalisés en considérant des pertes de propagation de 1 dBcm^{-1} . Cette valeur de perte a été mesurée sur des guides implantés par He dans du GGG :Nd [Field1992].

Sur ces courbes, on peut observer que lorsque la transmission du coupleur de sortie augmente, le domaine d'accordabilité se réduit. Le gain présent aux grandes longueurs d'onde n'est plus suffisant pour compenser les pertes dues au coupleur de sortie et aux pertes de propagation. En optique guidée, l'inversion de population est tellement importante, qu'en introduisant des pertes, l'émission laser se maintient tout de même. On peut envisager, comme dans le cas des fibres optiques, obtenir l'émission laser en se servant des réflexions de Fresnel, comme coupleurs d'entrée et de sortie, c'est-à-dire en considérant 96% de pertes aux deux extrémités [Armitage1989] [Bouchier2004].

En changeant simplement la transmission du coupleur de sortie, la puissance laser peut considérablement augmenter. Sur la figure III.A.3 a), en considérant un coupleur de 40%, on a pu augmenter la puissance laser relative d'un facteur 15. En diminuant les pertes, la puissance laser envisagée au maximum, se trouve être de l'ordre de 500mW, ce qui correspond à une puissance cent fois plus importante que celle prédite sur la figure III.A.3.a.

L'optimisation nécessiterait de regarder l'influence de la taille du guide canal ainsi que la concentration en terre rare. Ces résultats théoriques ne sont que préliminaires mais nous permettent de prédire que nous pourrions obtenir l'émission laser à partir de guides d'ondes dopés ytterbium sur une large bande spectrale et avec des puissances non négligeables si on parvient à obtenir des pertes de propagation inférieures à 5dB.cm^{-1} .

Le système étant accordable de 970 à 1070nm, à l'aide de miroirs adéquats ou bien en se servant d'un élément sélectif, l'émission laser à 980nm pourra être privilégiée.

Cette émission en optique guidée à partir de matériaux dopés ytterbium présente donc deux avantages. Premièrement la possibilité d'obtenir des sources monomodes à 980nm en insérant des pertes aux autres longueurs d'ondes, et deuxièmement l'obtention de sources lasers largement accordables. Le large domaine d'accordabilité pourrait être intéressant pour l'obtention de lasers à impulsions brèves ou d'amplificateurs.

A.1.3. Conclusion

Les diodes lasers fibrées monomodes permettent actuellement de pomper les fibres optiques dopées erbium ou erbium-ytterbium. L'émission des barrettes de diodes est cependant très divergente, astigmatique et asymétrique, et les puissances disponibles à 980nm avec des modes de M^2 proche de 1, sont de plus inférieures au watt.

La réalisation de sources lasers de fortes puissances autour de 980nm étant utile dans le cadre des télécommunications, les études ont été poursuivies sur les fibres optiques. Les fibres monomodes classiques se sont trouvées concurrencées par les fibres photoniques qui ont des ouvertures numériques bien plus importantes (tab. III.A.2). L'utilisation de ces fibres a permis la réalisation de sources lasers monomodes, autour de 980nm avec des puissances supérieures au watt.

Afin de réaliser une source laser à 980nm compacte, monomode et accordable, nous avons décidé de travailler en optique guidée planaire. L'utilisation de guides d'ondes planaires permet de s'affranchir des problèmes de fragilités occasionnés lors de l'utilisation de fibres optiques. De plus, il est possible de réaliser des systèmes lasers plus compacts. Si on se réfère à trois études traitant de l'émission laser à 980nm à partir de fibres monomodes, doubles gaines, et photoniques, on observe que les trois types de fibres utilisées ont respectivement des longueurs de 8.6cm [Armitage1989], 30cm [Zenteno2001] et 40cm [Ylä-Jarkko2003] alors qu'à partir de guides d'onde dopés Yb³⁺, moyennant des taux de dopage adéquats, des longueurs de guides de 1cm suffisent pour obtenir de bonnes performances lasers.

A.2. Enjeux technologiques et choix de la méthode de fabrication

Une multitude de méthodes ont été mises au point afin de réaliser des guides d'ondes dopés terres rares, telles l'échange ionique [Peters1999], les sol-gel [Orignac1999], la pulvérisation magnétron réactive [Gourbilleau2003] [Levalois2003] [Tosello2001] [Jacqueline2005], l'épitaxie en phase liquide [Renard2006], l'épitaxie par jet moléculaire [Daran1994], ainsi que l'implantation ionique [Moretti2003].

Le choix de la méthode d'élaboration des guides d'ondes est bien évidemment en grande partie défini par les besoins de l'étude. Notre objectif étant de réaliser une source laser compacte en optique intégrée, nous devons nous soucier de la source de pompage disponible. Comme nous allons à présent l'illustrer, la diode laser va conditionner la méthode d'élaboration en exerçant un rôle sur les caractéristiques géométriques et optiques des guides d'ondes.

A.2.1. Influence de la diode laser de pompe sur les propriétés des guides

❖ Choix de la diode laser de pompe

Dans l'industrie, il existe une multitude de diodes lasers (des diodes de puissances, des diodes fibrées) permettant le pompage optique de l'ytterbium. La plupart d'entre elles émettent, cependant, autour de 980nm alors que notre étude nécessite une diode de pompe centrée autour de 920nm. Cette longueur d'onde, moins standard, a été trouvée chez la société JDS (modèle SDL-6380-A, monture C, proposé par JDS Uniphase).

Les caractéristiques de cette diode sont récapitulées dans le tableau III.A.4. Elle présente un émetteur de section rectangulaire de $100\mu\text{m}^2$ et des divergences de 12° et 28° respectivement parallèlement et perpendiculairement à la jonction. Elle est centrée entre 910 et 930nm avec une largeur spectrale de 5nm. Cette diode fournit 4W lorsqu'on lui applique 5.5A.

	Min.	Type	Max.
Puissance de sortie	-	-	4 w
Longueur d'onde	910 nm	-	930 nm
Largeur spectrale	-	-	5 nm
Dimensions de l'émetteur	-	100 x 1 μm	-
Divergence* $\theta_{//}$	-	12	-
θ_{\perp}		28	

*La divergence est exprimée à la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale

Tableau III.A.4 : Caractéristiques de la diode laser de pompe

❖ Adaptation de l'ON du guide à celle de la diode

L'objectif final étant la réalisation d'une source laser compacte en optique guidée planaire, une grande ouverture numérique est indispensable afin d'éliminer la nécessité

d'utiliser une interface micro-optique de collimation et pour accroître l'efficacité de couplage entre la barrette de diodes et le guide planaire.

La faible épaisseur ($1\mu\text{m}$) de l'émetteur entraîne une grande divergence perpendiculaire à la jonction alors que la largeur ($100\mu\text{m}$) provoque une faible divergence parallèle à la jonction. Afin de déterminer, la différence d'indice de notre substrat et de notre guide requise pour coupler au mieux la puissance de pompe, nous avons donc considéré l'ouverture numérique du système à partir de la divergence perpendiculaire.

Pour coupler le maximum de puissance de pompe dans un guide ou dans une fibre optique (figure III.A.5), les ouvertures numériques de la diode laser et de la partie guidante doivent être adaptées. Plus la divergence de la diode laser de pompe va être importante plus alors il sera nécessaire de travailler avec des guides de grandes ouvertures numériques.

L'ouverture numérique s'écrit de la façon suivante :

$$ON = \sin(\theta_c) = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad \text{Equation III.A.1}$$

$$\Delta n = n_1 - n_2 \quad \text{Equation III.A.2}$$

Dans le cas d'un guide d'onde, n_1 correspond à l'indice de la couche alors que n_2 est l'indice du substrat.

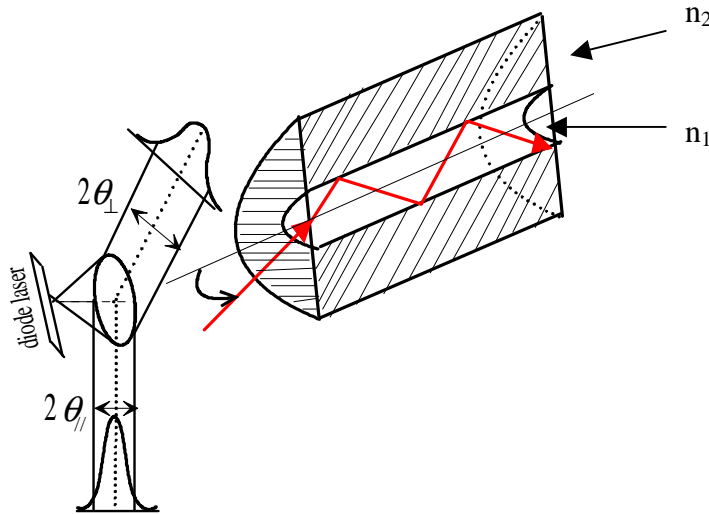


Figure III.A. 5 : Guidage dans une fibre optique

En prenant compte de la divergence de la diode laser donnée par le constructeur (28°) (tab. III.A.4), on obtient une ouverture numérique de 0.24.

Afin de déterminer la valeur de l'ouverture numérique conduisant à une plus grande portion de pompe potentiellement injectable dans les couches, il faut calculer la divergence de la pompe en $1/e^2$. Bien que cela ne soit pas tout à fait exact, on suppose pour cela que le faisceau de pompe admet un profil gaussien, par conséquent, son intensité en coordonnées cylindriques prend la forme suivante :

$$I(r, z) = I_0 \cdot \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right)^2 \cdot \exp \left[-2 \left(\frac{r}{\omega(z)} \right)^2 \right] \quad \text{Equation III.A.3}$$

L'intensité dépend du rayon de courbure $\omega(z)$ qui est fonction de z , du waist ω_0 et de l'intensité à l'origine I_0 ($r = z = 0$).

$$\omega(z) = \omega_0 \cdot \sqrt{1 + \frac{M^2 \cdot z}{(n \cdot Z_r)^2}} \quad \text{Rappel de l'équation II.E.11}$$

$$\text{et} \quad M^2 = \frac{\pi \cdot \omega_0 \cdot \theta}{\lambda} \quad \text{Rappel équation II.E.13}$$

$$\text{et} \quad Z_r = \frac{\pi \cdot \omega_0^2}{\lambda} \quad \text{Rappel équation II.E.12}$$

Au niveau de l'émetteur, l'intensité de la diode laser s'écrit alors :

$$I(r, z = 0) = I_0 \cdot \exp \left[-2 \left(\frac{r}{\omega_0} \right)^2 \right] \quad \text{Equation III.A.4}$$

Si l'on tient compte de l'intensité à mi-hauteur, la valeur de la coordonnée radiale associée (r_{MH}) peut être déterminée.

$$r_{MH} = \omega_0 \sqrt{\frac{\ln(2)}{2}} \quad \text{Equation III.A.5}$$

On peut ensuite déterminer la valeur de r correspondant à l'intensité en $1/e^2$ et trouver une relation permettant de relier cette valeur à la précédente.

$$r_{1/e^2} = \omega_0 = \sqrt{\frac{2}{\ln(2)}} r_{MH} \quad \text{Equation III.A.6}$$

Ainsi la divergence en $1/e^2$ est égale à environ 48° .

Partant de la relation III.A.4, la proportion de puissance de pompe prise en compte suivant la valeur de r pour $z = 0$ s'écrit :

$$\%P = 1 - \exp\left(-2 \frac{r^2}{\omega_0^2}\right) \quad \text{Equation III.A.7}$$

Les intensités du faisceau de pompe à mi-hauteur (r_{MH}) et en $1/e^2$ (r_{1/e^2}) reviennent respectivement à considérer 50% et 86.5% de la puissance de pompe. Le calcul a été effectué en considérant que le profil du mode de pompe était gaussien suivant la jonction perpendiculaire, ce qui n'est certainement pas exact, cependant ce calcul permet de voir que, pour optimiser le pompage optique, il faut tenir compte d'une divergence plus importante que celle donnée par le constructeur.

A présent, si l'on souhaite coupler presque la totalité de la puissance de pompe dans nos guides, nous pouvons considérer l'intensité du mode de pompe en $1/e^4$, ce qui conduit à estimer dans le cas d'un mode gaussien, environ 98.4% de la puissance de pompe avec une divergence perpendiculaire de 68° . Cette divergence conduit à une ouverture numérique de 0.56.

Par conséquent, si l'on souhaite collecter au mieux 86.5% de l'intensité de pompe ou bien 98.4%, des ouvertures numériques respectives de 0.41 et 0.56 sont requises. La deuxième valeur serait idéale pour obtenir la meilleure efficacité de pompage.

Pour un substrat d'indice standard voisin de 1.45, une ouverture numérique de 0.56 conduit à une valeur d'indice de couche de 1.55, soit une différence d'indice de 0.1. A titre indicatif, les fibres optiques monomodes présentent des différences d'indice entre la gaine et

le cœur voisins de 0.1% [Kawano2001], ce qui conduit à des ouvertures numériques de 0.21 si on considère une gaine d'indice 1.45. L'ouverture numérique souhaitée pour mener notre étude est nettement supérieure à celle obtenue sur les fibres monomodes. Si l'on se réfère au tableau III.A.2, elle est du même ordre de grandeur que celle mesurée sur les fibres photoniques (0.5 [Ylä-Jarkko2003] et 0.48 [Kim2005]).

❖ *Influence de la diode laser sur les épaisseurs des guides d'ondes*

Le choix de la diode laser va aussi influencer la détermination des paramètres géométriques des guides. Pour illustrer cela, la figure III.A.5, reliée à l'équation III.A.8, permet d'observer l'influence de la divergence de la diode laser sur le choix de la taille des guides d'ondes.

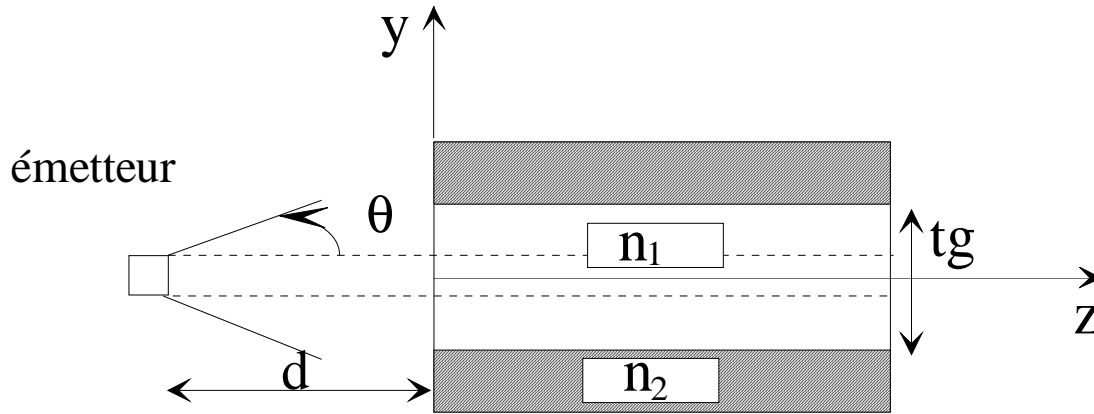


Figure III.A.5 : Détermination des dimensions des guides en fonction de la distance d

$$\tan \theta = \frac{tg - 1}{2.d} \quad \text{Equation III.A.8}$$

La divergence de la diode laser (θ) est fonction de l'épaisseur de la couche (tg) et de la distance séparant l'émetteur du guide (d). Afin d'avoir une distance d'approche raisonnable entre la diode et le guide, nous avons considéré que la distance d ne pouvait être inférieure au micromètre. Partant de la relation III.A.3, on observe que plus l'élément émetteur a une divergence élevée, plus les couches devront avoir des épaisseurs importantes. L'utilisation de lentilles de collimation et de focalisation permettrait d'imager le faisceau de pompe sur la face

d'entrée du guide d'onde. Cependant dans le cadre de cette étude, nous nous sommes attachés à la réalisation d'une source laser simple et compacte qui puisse s'affranchir de dispositifs d'optiques de mise en forme.

Si l'on souhaite coupler la quasi-totalité de la puissance de pompe dans les guides d'ondes ($\theta_{\perp} = 68^{\circ}$), en considérant une distance minimale d'approche entre la diode et le guide de $1\text{ }\mu\text{m}$, une épaisseur minimale de guide de $2.35\text{ }\mu\text{m}$ est requise. De la même façon, connaissant l'angle de divergence parallèle à la jonction de la diode laser, on peut déterminer la largeur des guides d'ondes. Pour cela, il nous faut au préalable calculer l'angle $\theta_{//}$ pour lequel on tient compte de 98.32% de l'intensité de pompe. On obtient ainsi pour $\theta_{//}$, une valeur de 29° , ce qui conduit à une largeur de guide d'environ $100.6\text{ }\mu\text{m}$.

En conclusion, pour coupler au mieux la puissance de la diode laser de pompe avec nos guides d'ondes, nous venons de voir que les guides doivent avoir une section de l'ordre de $2.35\text{ }\mu\text{m}$ sur $100.6\text{ }\mu\text{m}$.

❖ *Prototype d'un système laser en guides d'onde*

Nous avons pu observer que le choix de la diode laser de pompe a des conséquences sur les caractéristiques des guides d'ondes. Elle joue un rôle sur l'ouverture numérique et par conséquent sur l'indice de réfraction des guides ainsi que sur leurs dimensions.

Pour pouvoir être dans les conditions optimales de pompage optique, le guide ruban doit admettre une épaisseur de $2.35\text{ }\mu\text{m}$ et une largeur de $100.6\text{ }\mu\text{m}$. La finalité de notre étude étant la réalisation d'une source de pompage pour les amplificateurs télécoms, le faisceau laser pouvant résulter de notre structure va admettre une taille importante ainsi qu'une dissymétrie. Dans ces conditions le mode laser sera très peu favorable au pompage des fibres optiques. Afin de remédier à ce problème, un adaptateur de mode pourra alors être utilisé. Il permettra grâce à sa forme évasée de collecter une grande partie de la puissance de pompe et de la guider jusqu'à la partie amplificatrice. Pour illustrer cela, le schéma d'un possible prototype est présenté sur la figure III.A.7.

La section de la zone dopée par des ions terres rares, pourra faire quelques dizaines de micromètres carrés afin de s'adapter à la taille des fibres dopées Er^{3+} . Un travail en aval pourra de plus être réalisé pour déterminer les dimensions des guides favorisant une émission laser monomode. La longueur du guide dopé Yb^{3+} dépendra évidemment du gain requis pour obtenir un système laser efficace.

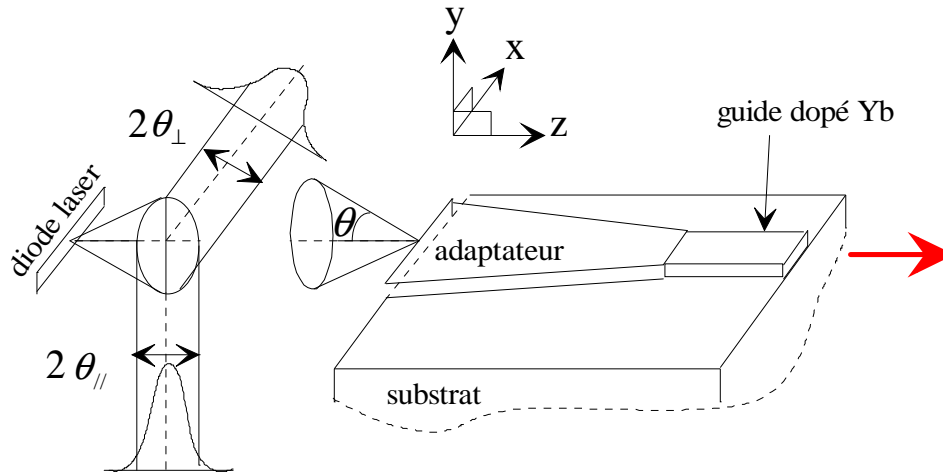


Figure III.A.6 : Schéma d'un possible prototype laser

Les miroirs de la cavité pourront être disposés à l'entrée de l'adaptateur ainsi qu'à la sortie du guide d'onde canal. L'adaptateur de mode peut être réalisé par gravure sur des guides d'ondes plans. Ainsi l'association d'un adaptateur et du milieu amplificateur sur un même substrat permet d'obtenir un système laser compact faisant quelques centimètres de longueur.

La littérature rapporte les résultats lasers obtenus sur un système laser proche de celui que nous venons de décrire. Le schéma du système laser présenté dans cette étude est reporté sur la figure III.A.7.

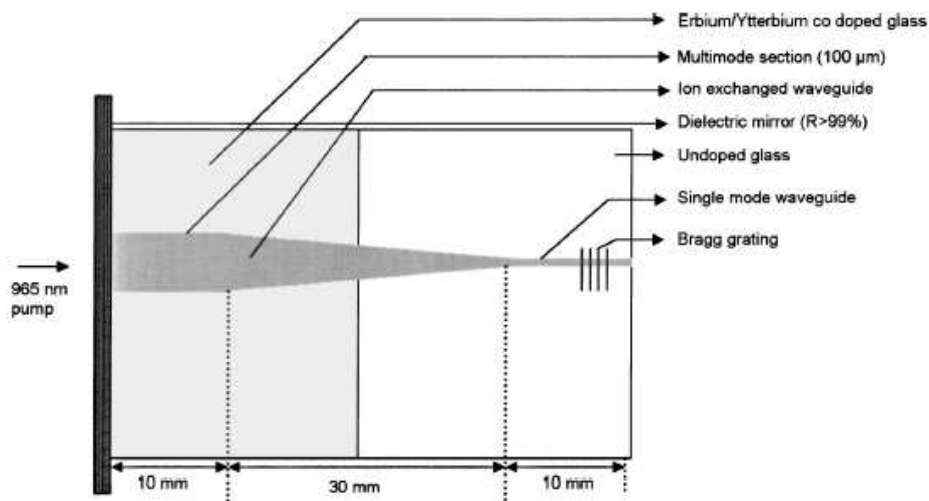


Figure III.A.7 : Schéma du guide d'onde laser proposé par P. Madasamy et al.

[Madasamy2003]

Le système a été fabriqué par échange ionique et présente une partie amplificatrice co-dopée ytterbium-erbium. Le pompage est effectué à 965nm à l'aide d'une diode laser standard multimode sur l'yterbium qui va, suite au pompage optique, transférer son énergie vers les ions erbium. Cette étude a permis d'obtenir émission laser monomode avec une puissance de 54mW à 1538nm, pour une puissance de pompe couplée de 1.4W. Le seuil laser est de 280mW et le rendement efficace de 4.9%.

❖ Paramètres de l'adaptateur

L'adaptateur permettra de coupler le faisceau de pompe multimode dans la partie à gain et de réduire les échauffements dans le matériau [Madasamy2003] qui pourraient entraîner des perturbations pouvant réduire la qualité du faisceau laser.

Pour observer l'influence des paramètres de l'adaptateur sur l'efficacité du pompage optique, nous avons mené notre étude en utilisant un logiciel commercial OptiBPM (Optiwave Corporation). Ce logiciel BPM (Beam Propagation Method) consiste à résoudre les équations de Maxwell en utilisant la méthode des éléments finis. Le calcul est effectué en supposant une variation lente de l'enveloppe dans la direction paraxiale. Les composantes magnétiques et électriques du champ électromagnétique évoluent rapidement selon l'axe de propagation z mais de façon périodique. Si l'on considère le champ électrique E qui dépend des coordonnées cartésiennes x , y et z , il peut s'écrire en fonction d'une composante e qui varie lentement suivant z .

$$E(x, y, z) = e(x, y, z) \cdot \exp(-j \cdot k \cdot n_0 z) \quad \text{Equation III.A.9}$$

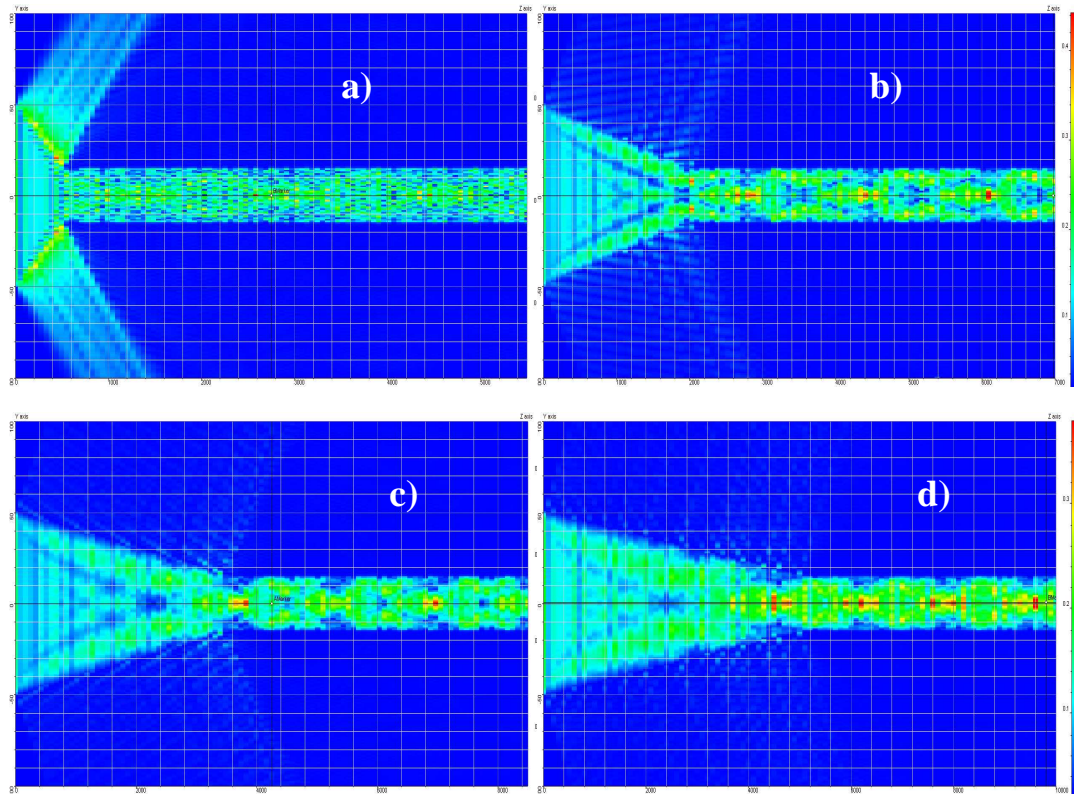
n_0 est l'indice de référence et z l'axe dans lequel se propage la lumière.

Si l'on suppose que la lumière qui se propage est monochromatique de longueur d'onde λ , le vecteur d'onde s'écrit :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Equation III.A.10}$$

L'indice de référence peut alors être choisi afin que la fonction $e(x,y,z)$ varie lentement lors de la propagation du champ électromagnétique. Ainsi, si l'enveloppe de $E(x,y,z)$ varie lentement, les équations différentielles décrivant la propagation des ondes électromagnétiques peuvent être développées en éléments finis. Le guide va alors pouvoir être représenté par un maillage et, à chaque point, sera associé un indice de réfraction et un champ électromagnétique.

Les calculs ont été menés en considérant un adaptateur d'épaisseur de $2.5\mu\text{m}$, ce qui conduit à l'aide de l'équation III.A.8, à une distance séparant l'adaptateur et la diode de $1.1\mu\text{m}$. L'adaptateur a une largeur en entrée de $100\mu\text{m}$, et de $30\mu\text{m}$ en sortie.



- a) adaptateur et guide de longueur respective 500 et 5000 μm .
- b) adaptateur et guide de longueur respective 2000 et 5000 μm .
- c) adaptateur et guide de longueur respective 3500 et 5000 μm .
- d) adaptateur et guide de longueur respective 5000 et 5000 μm .

Figure III.A.8 : Propagation du faisceau de pompe dans l'adaptateur ainsi que dans la zone à gain

Nous avons considéré pour le substrat un indice standard pour les matériaux à base de silice de 1.45. La variation d'indice optimale entre le substrat et le guide étant de 0.1, les indices de réfraction du guide et de l'adaptateur sont de 1.55. Le calcul a de plus été mené en considérant une longueur d'onde de 920nm.

Sur la figure III.A.8, en faisant varier la taille de l'adaptateur, on peut observer l'évolution de la propagation des modes de pompe (fig. III.A.8). Jusqu'à présent nous ne nous sommes pas souciés de la propagation des ondes dans une structure présentant une différence d'indice de 0.1 entre le substrat et la partie guidante, les calculs nous conduisent donc à conclure que la structure permettra le guidage de la lumière.

La cartographie de l'intensité du champ électromagnétique dans le guide, révèle la présence de minima et de maxima, la propagation est donc multimodale.

Concernant la propagation des ondes dans l'adaptateur, on peut noter des différences suivant les dimensions considérées. L'utilisation d'un adaptateur « court » entraîne des fuites du mode de pompe dans le guide qui vont induire des échauffements et ne pas permettre un pompage efficace du milieu amplificateur. Quand on augmente la taille de cet adaptateur, on remarque que ces fuites diminuent, cependant, le recouvrement n'est pas homogène. En fait, plus la longueur de l'adaptateur sera élevée, plus l'angle d'incidence critique entre le faisceau incident et ses parois pourra être faible. Pour que l'adaptateur soit adiabatique, l'inégalité suivante doit être vérifiée [Madasamy2003]:

$$\theta < \frac{\lambda}{2.n_{eff}.W} \quad \text{Equation III.A.11}$$

θ est le demi-angle en chaque point de l'adaptateur, λ la longueur d'onde dans le vide, n_{eff} l'indice effectif, et W la largeur du guide en chaque point.

Si on considère un substrat de silice d'indice proche de 1.45 avec un guide d'indice 1.55, l'indice de réfraction effectif est compris entre ces deux valeurs. Partant de l'équation III.A.4, en considérant un faisceau de pompe de longueur d'onde 910nm, ainsi qu'un adaptateur de 100 μm et 30 μm de largeur respectivement à l'entrée et à la sortie, on trouve une longueur d'adaptateur qui doit être de l'ordre de 1cm. Le système laser pourra par conséquent être très compact.

A.2.2. Bilan des enjeux et choix de la méthode de fabrication

La réalisation d'un système laser compacte en guide d'onde planaire, nécessite, comme nous venons de le voir, de se soucier de la source de pompe qui sera utilisée par la suite. Cette source de pompage optique va nous conditionner quant aux choix des caractéristiques optiques et géométrique des guides d'ondes. Au cours de cette partie, nous avons ainsi pu conclure que la diode laser à notre disposition conduisait à une valeur d'indice de réfraction entre le substrat et le guide de 0.1, et à une section de guide de $100 \times 2.35\mu\text{m}^2$. L'objectif de cette étude étant la réalisation d'une source de pompage pour les amplificateurs télécoms, la source doit émettre un faisceau laser monomode spatialement avec un waist de quelques microns. Pour cela, afin d'ajuster le mode d'émission de la diode laser de pompage avec le mode laser du guide d'onde, un adaptateur pourra être utilisé.

Les besoins requis pour mener à bien notre étude ont été présentés, nous avons ainsi pu observer que la fabrication de nos guides d'ondes, nécessite l'utilisation de méthodes permettant un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse (épaisseurs, indice de réfraction) tout en permettant d'obtenir des guides avec des faibles pertes de propagation. Toutes les méthodes de fabrication ne permettent malheureusement pas de remplir ces conditions.

Afin de mener à bien notre étude, deux approches ont alors été envisagées, l'une utilisant la pulvérisation magnétron réactive à partir de cible en silice et la seconde utilisant l'implantation de protons dans des cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$.

La première technique permet de contrôler la composition chimique des couches, leur homogénéité, ainsi que leurs épaisseurs et leur indice. Cette technique présente l'avantage d'être reproductible et de permettre la réalisation de couches admettant des faibles pertes de propagation de 0.1 à 0.5dB.cm^{-1} [Kashimura1999] [Chiasera2003].

L'implantation de protons, permet de créer des barrières d'indices à des profondeurs contrôlées pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Les guides d'ondes sont conçus à partir de matériaux déjà dopés en terres rares permettant d'avoir des zones à gain élevées, et contrôlées. Cette technique de fabrication ne nécessite pas, si on souhaite simplement avoir des guides de structures assez simples (guides canaux), de processus de gravure qui entraînent des pertes de propagation.

Au cours des deux parties qui vont suivre, nous introduirons les résultats expérimentaux sur les guides d'ondes obtenus avec ces deux techniques de fabrication.

B. Caractérisation optique de guides d'ondes de SiO_2 :Yb, Ge, Ti réalisés par pulvérisation magnétron réactive

B.1. Présentation du projet MALAGO

La réalisation d'une source laser à partir de guides d'ondes sur des verres dopés ytterbium s'est déroulée dans le cadre d'un projet financé en partie par OSEO ANVAR.

MALAGO est l'acronyme de Matériaux Lasers en Guide d'Onde. Le projet implique principalement deux laboratoires présents sur le site Ceannais, le SIFCOM pour la fabrication des couches minces par pulvérisation, et le CIRIL qui intervient pour les caractérisations spectroscopiques et lasers. Le laboratoire GREYC est également impliqué pour la gravure des guides et la société Corning pour la fourniture du matériel.

B.1.1. Objectifs du projet

Le projet traite du dépôt sous forme de couches minces de verres multicomposants pour la fabrication d'un laser en guide d'onde destiné aux télécommunications optiques à haut débit.

La structure en guide planaire implique l'utilisation des techniques de dépôt appropriées pour obtenir des couches minces de verres à fort contraste d'indice entre la couche et le substrat. Ces guides d'ondes optiques seront caractérisés par une ouverture numérique très élevée. Le système laser doit permettre l'émission laser avec une puissance de sortie monomode transverse supérieure à 1W à 980nm, destiné à être utilisé comme source de pompage dans les amplificateurs des liaisons optiques multiplexées WDM.

Ce dispositif sera entièrement réalisé en géométrie planaire pour obtenir une efficacité quantique élevée dans un « design » extrêmement compact ($5 \times 2 \text{ cm}^2$). Le prototype schématisé sur la figure III.B.1, permet de comprendre le principe de fonctionnement de l'ensemble.

Ce prototype admet des fortes ressemblance avec celui présenté sur la figure III.A.8. La structure comprend en effet un premier adaptateur pour ajuster le mode d'émission de la barrette de diodes de pompage au mode transverse du laser, puis le laser Yb. Le prototype proposé dans le cadre du projet MALAGO intègre cependant des miroirs de Bragg photoinscriptibles à chaque extrémité de la couche active.

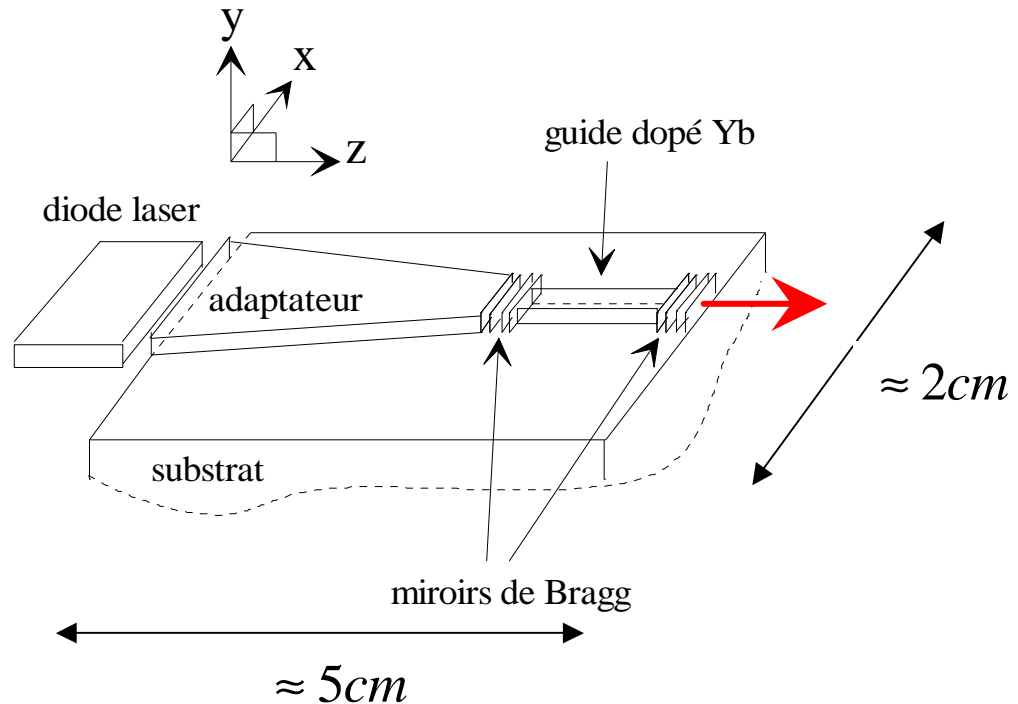


Figure III.B.1 : Schéma du prototype laser présenté dans le cadre du projet MALAGO

Un dernier adaptateur pourra être enfin envisagé (non représenté sur la figure) pour injecter dans l'amplificateur optique erbium.

L'étude de ce projet a été menée en tenant en compte des caractéristiques de la diode précédente (tab. III.A.4). Par conséquent les dimensions de l'adaptateur ainsi que les ouvertures numériques que l'on va devoir obtenir, sont celles précédemment exposées. L'ouverture numérique de l'adaptateur devra donc être de l'ordre de 0.56 afin de coupler plus de 98% de la puissance de pompe et l'adaptateur devra de plus avoir une section de $2.35\mu\text{m}$ sur $100.6\mu\text{m}$.

La réalisation d'un tel système comporte quelques verrous scientifiques que nous allons à présent introduire.

B.1.2. Les verrous technologiques

Le premier verrou technologique réside dans la possibilité de déposer sous forme de couches minces des verres multicomposants dopés en Yb d'indice de réfraction élevé, de

composition proche de celle du massif, comportant un minimum de défauts et permettant d'atteindre une ouverture numérique de l'ordre de 0.56.

Le second enjeu réside dans l'optimisation du taux de dopage du guide d'onde actif en ions Yb, ainsi que de la longueur du guide adapté à un fonctionnement laser quasi-trois niveaux.

La troisième originalité vient de l'intégration des éléments passifs et actifs sur le même substrat et plus particulièrement du choix de matrices vitreuses à forte photosensibilité pour pouvoir inscrire directement les miroirs de la cavité laser (réseaux de Bragg) aux deux extrémités du guide d'onde dopé en ions Yb.

B.2. La synthèse des guides d'ondes de SiO₂ :Yb, Ge, Ti

Nous allons décrire la méthode ainsi que les paramètres d'élaboration de nos guides d'ondes plans.

La fabrication ainsi que la caractérisation structurale, ont été réalisées au laboratoire SIFCOM par Fabrice Gourbilleau (CNRS) ainsi qu'Anne-Sophie Jacqueline (Post Doc 2004-2005).

B.2.1. Technique de dépôt

La technique de pulvérisation magnétron réactive permet de déposer des couches minces aussi bien diélectriques que métalliques. La chambre est composée d'un système de pompage, d'une cible à pulvériser, d'un générateur de puissance, d'aimants ainsi que d'entrées pour les différents gaz (fig. III.B.2). Elle est maintenue sous vide (10^{-7} à 10^{-8} Torr) à l'aide d'une pompe turbo moléculaire.

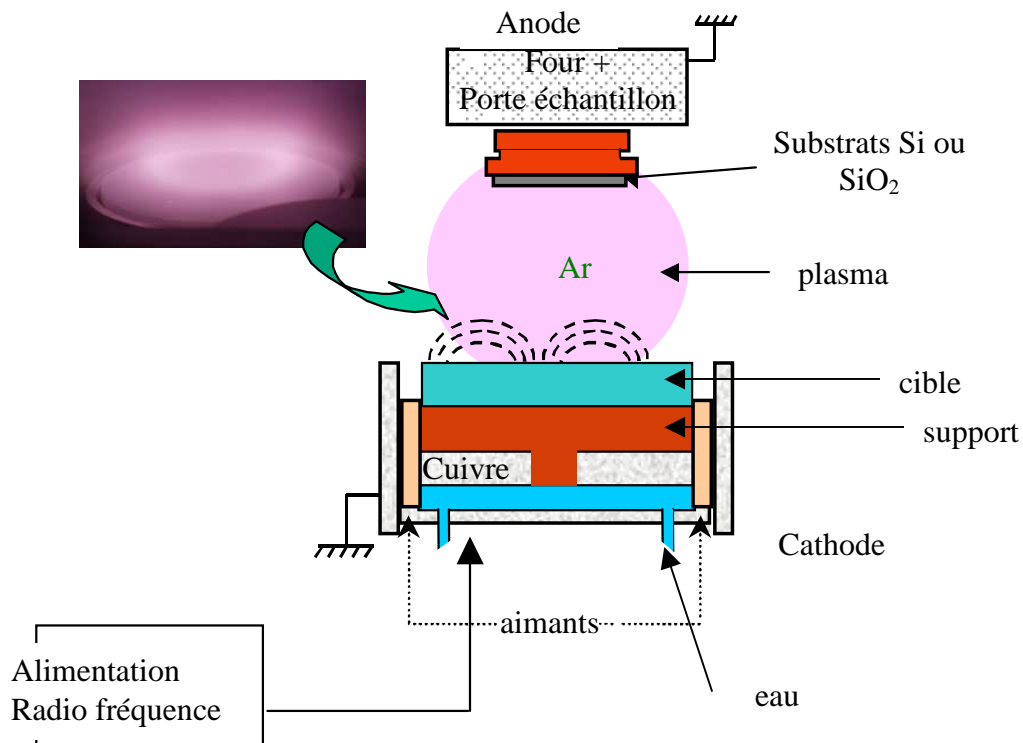


Figure III.B.2 : Schéma du bâti de pulvérisation

Cette méthode consiste à bombarder une cible du matériau à déposer, avec des ions très énergétiques. La cible est ionisée en surface et, sous l'effet du champ électrique radiofréquence (1.3W.cm^{-2}), les ions se condensent sur le substrat.

Bien que la chambre soit sous vide, quelques électrons libres y sont toujours présents. La différence de potentiel appliquée entre l'anode et la cathode accélère ces électrons qui vont entrer en collision avec les espèces neutres du gaz et les électrodes. Lorsque leur énergie cinétique est suffisante, il y a création du plasma par effet d'avalanche. Les ions qui vont atteindre la cathode vont alors créer des électrons secondaires qui à leur tour provoquent une ionisation des espèces neutres et ainsi de suite.

Suite à cette cascade de collisions, les espèces pulvérisées du substrat qui sont neutres, condensent partout où leur trajectoire les envoie, aussi bien sur le substrat que sur les parois de la chambre, c'est pourquoi on utilise des aimants afin de confiner le plasma.

Les ions du plasma vont interagir avec ceux de la cible et, si leur apport énergétique est suffisant, ils vont pouvoir les éjecter.

Dans le but d'augmenter les rendements de pulvérisation, un gaz réactif avec les espèces pulvérisées est introduit dans l'enceinte tout au long du dépôt. Le porte échantillon est de plus relié à un four permettant de contrôler la température du substrat de la température ambiante à 900°C.

B.2.2. Paramètres de synthèse

❖ Choix des ions à pulvériser

La réalisation d'un laser compact en optique guidée comporte quelques défis technologiques à résoudre au cours de la fabrication. De hauts indices de réfraction dans le but d'obtenir des ouvertures numériques élevées, ainsi qu'une photosensibilité de nos matériaux afin de pouvoir par la suite créer des réseaux de Bragg et, de plus, de fortes teneurs en ions Yb³⁺ pour la compacité sont requis pour mener à bien notre projet.

Pour obtenir de telles propriétés, il est nécessaire de synthétiser un verre multi-composants. Les études antérieures présentées dans la littérature nous ont conduit à opter pour l'utilisation du germanium, du titane et de l'ytterbium. La cible de silice utilisée dont le diamètre est de 4 pouces, a donc été recouverte de pièces d'oxydes d'ytterbium, de germanium et de titane. Le germanium a été utilisé afin de rendre photosensible le matériau [Sebastiani2005] [Poumellec1996], le titane pour augmenter l'indice [Chiasera2003] et l'ytterbium comme centre laser.

La réalisation de guides d'ondes multi-composants est assez complexe, puisque chaque espèce déposée a un rendement de pulvérisation différent. Le contrôle de la concentration de chacun de ces composants est donc délicat.

❖ Paramètres de pulvérisation

Les dépôts se font à température ambiante, sous atmosphère contrôlée d'argon en ajoutant du N₂ ou un mélange de N₂ associé à de l'oxygène, avec un ratio d'oxygène allant de 10 à 30% par rapport à la pression totale. Le dépôt s'effectue sous pression partielle d'oxygène afin de palier au déficit d'O²⁻ qui peut apparaître lors du dépôt des éléments métalliques et alcalins. Le choix des atmosphères permet de favoriser les rendements de

pulvérisation, en faisant varier les vitesses de dépôts, mais aussi accroître la qualité optique des couches obtenues (homogénéité...).

Lors de la réalisation des guides, un grand nombre de paramètres est ajustable. On peut en effet en outre faire varier le champ radio fréquence, la température de dépôt, l'atmosphère utilisée... La géométrie des pièces de codopants disposées sur la cible va aussi influencer sur les quantités d'ions pulvérisés qui se condensent sur le substrat. Par souci de clarté, nous présenterons simplement l'influence de quelques uns des paramètres les plus sensibles.

B.3. Caractérisation et optimisation des guides d'ondes de SiO₂ :Yb,Ge,Ti

B.3.1. Propriétés structurales et chimiques

❖ Propriétés structurales des couches

La surface des guides et par conséquent les inhomogénéités de surfaces, ont été observées à l'aide d'un AFM (microscope à force atomique). Les couches ont de plus été caractérisées avant et après traitements thermiques à l'aide de mesures spectroscopiques d'absorption infrarouge réalisées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform Infra-Red) de type Nicolet NEXUS 750-II.

Les spectres ont été enregistrés à l'angle de Brewster (65°) sur une large gamme spectrale comprise entre 700 et 1400cm⁻¹ avec une précision de 2cm⁻¹.

Les spectres d'absorption FTIR, effectués sur des échantillons n'ayant subi aucun traitement thermique, sont présentés sur la figure III.B.3, pour différents taux d'oxygène dans le plasma. (20% de O₂ correspond à une pression de 2. 10⁻³ mbar de O₂ pour 8 10⁻³mbar d'argon).

Les spectres FTIR présentent des bandes LO₃, LO₄, TO₃ et LO₂, TO₂ associées aux modes optiques longitudinaux et transversaux de la silice. Les modes LO sont des modes longitudinaux optiques combinés à des modes transversaux TO. Ces deux modes proviennent d'un dédoublement du mode d'absorption optique en un mode LO et TO qui résultent des interactions coulombiennes à longue portée.

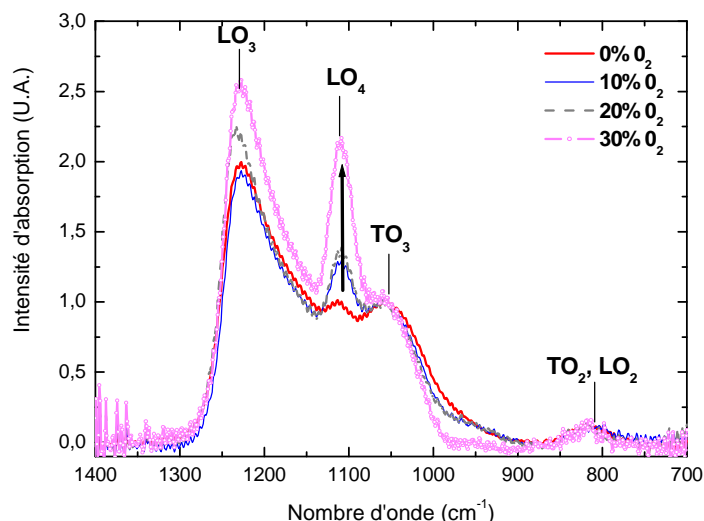


Fig. III.B.3 : Spectres d'absorption FTIR réalisés sur des couches n'ayant subi aucun traitement thermique

Le mode TO_2 situé à environ 800cm^{-1} est transverse-optique et correspond à un mouvement de l'atome d'oxygène selon une ligne bissectrice à l'angle Si-O-Si. La bande TO_3 correspond quant à elle à un mode transverse-optique caractéristique d'une elongation asymétrique de l'oxygène. La bande LO_4 devrait être couplée avec un mode TO_4 , cependant ce mode n'est pas observable sur les spectres car il se trouve noyé par la bande LO_3 . Pour plus d'informations le lecteur pourra se reporter à la thèse de S. Chausserie [Chausserie2006].

Lorsque le taux d'oxygène dans le plasma augmente, on constate que la bande LO_3 voit son intensité augmenter faiblement tandis que la bande LO_4 se met à apparaître de façon importante.

L'augmentation de l'intensité de ces modes longitudinaux couplés à des modes transversaux signifie que l'ajout d'oxygène perturbe les molécules de SiO_2 et entraîne du désordre. Afin de réduire ce désordre des traitements thermiques peuvent alors être effectués. L'apport énergétique résultant de ces traitements permet de relaxer les contraintes du matériau. Pour illustrer cet effet, nous avons reporté sur la figure III.B.4 deux spectres FTIR, l'un effectué sur une couche n'ayant subi aucun traitement, l'autre sur une couche ayant été recuite pendant 100 minutes à 800°C sous un flux de N_2 .

Les couches ayant subi des traitements thermiques présentent un décalage des bandes LO_3 et TO_3 vers les plus grandes longueurs d'ondes qui peut être associé à une réorganisation de la matrice (fig. III.B.4).

La bande LO_4 disparaît, ce qui signifie par conséquent que le désordre diminue. [Devine1993] [DelPrado1999]. Bien que l'intensité de la bande LO_4 baisse, une nouvelle bande d'absorption apparaît à 950cm^{-1} . Elle peut être associée à une incorporation lors des recuits des atomes d'azote dans les films relativement poreux. Les recuits permettent par conséquent de diminuer le désordre, mais peuvent cependant favoriser l'incorporation d'ions venant polluer le matériau.

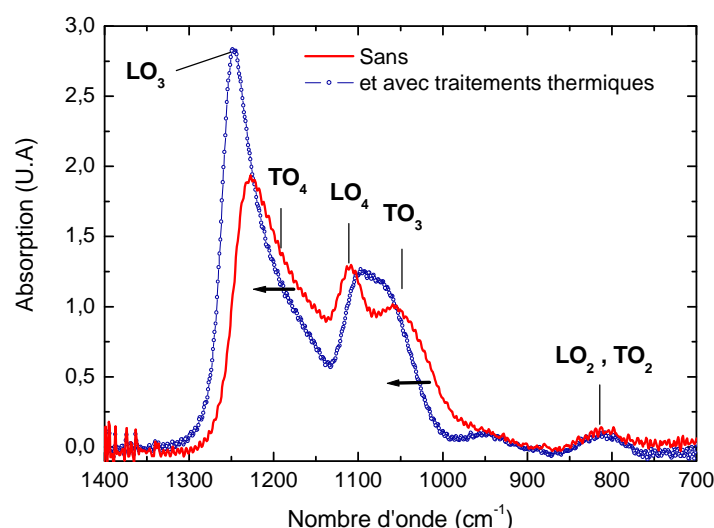


Figure III.B.4 : Spectres d'absorption FTIR d'une couche (20% d' O_2) recuite pendant 100 minutes sous un flux de N_2

Ces traitements thermiques permettent aussi une densification du matériau. Pour illustrer cela, nous avons porté sur la figure III.B.5, des images AFM de la surface d'une couche ayant subi des traitements. Ce film présente après traitement une rugosité de 1.7nm alors que sans traitement elle était de 1.9nm.

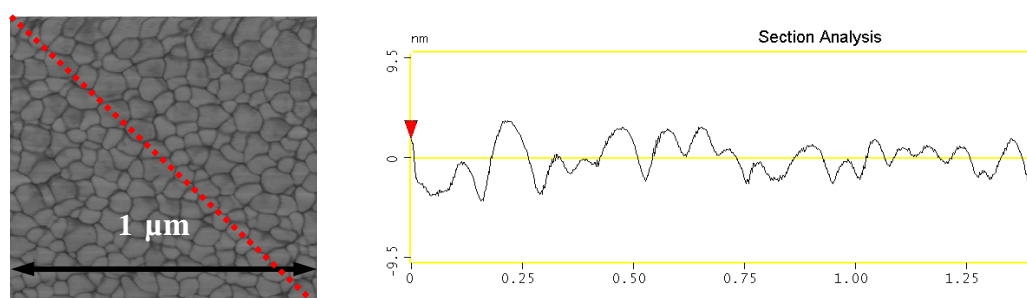


Figure III.B.5 : Profil de la surface d'un guide plan de $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{GeO}_2:\text{SiO}_2$ recuit 2 heures sous N_2 à 800°C

Les recuits prennent une place très importante dans notre étude, puisqu'ils vont permettre une relaxation des contraintes et la densification du matériau. L'état de surface est de plus un critère important pour la réalisation de lasers puisque les fortes valeurs de rugosité vont entraîner des pertes de propagation des ondes électromagnétiques en engendrant des phénomènes de diffusion de surface [Tosello2001]. La rugosité des couches étant inférieure à la longueur d'onde, on peut supposer qu'elle n'altérera pas le potentiel laser des guides.

Il faut cependant noter, que pour déposer des compositions multi-éléments comme celle que nous avons choisies, les temps de croissance par pulvérisation magnétron réactive sont assez élevés pour obtenir des guides de quelques microns d'épaisseur. Pour illustrer cela, l'épaisseur des couches mesurées par ellipsométrie, en fonction du temps de dépôt, en utilisant un plasma composé de 20% d'oxygène et 80% d'argon ainsi qu'un champ électrique radiofréquence de 1.3Wcm^{-2} , est présentée sur la figure III.B.6. L'ajustement des points expérimentaux a été réalisé en supposant que l'évolution de l'épaisseur des films est linéaire en fonction du temps de pulvérisation.

On peut observer que la cinétique de fabrication est assez lente puisque une heure de dépôt conduit seulement à un film d'environ 60nm d'épaisseur. Au cours de la partie A, nous avons vu que la diode laser de pompe nous obligeait à avoir une épaisseur de couche supérieure à $2\mu\text{m}$, ce qui nécessite 20 heures de dépôt.

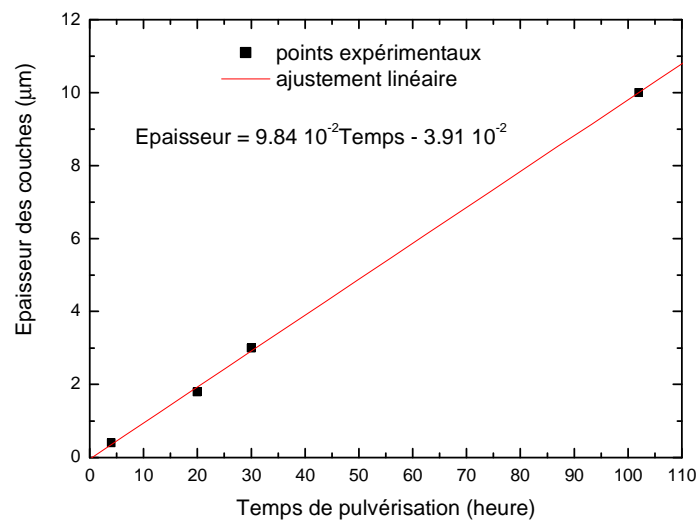


Figure III.B.6 : Epaisseur des couches déposées par pulvérisation magnétron réactive en fonction du temps de pulvérisation

❖ *Composition chimique des couches*

La composition des couches fabriquées en utilisant une atmosphère composée de 20% d'oxygène, a été déterminée par mesures EDX couplées à un microscope à électron JEOL JSM-6400 opérant à 20keV.

Les guides présentent des concentrations en titane, germanium et ytterbium de respectivement $2 \pm 0.2\%$, $7 \pm 0.5\%$ et $8 \pm 0.5\%$ en poids.

Les valeurs de concentrations déterminées par EDX sont néanmoins relatives. Par conséquent, afin de connaître la concentration exacte en ions ytterbium trivalents présents dans nos couches, des mesures complémentaires ont du être effectuées. Nous nous devons de déterminer cette concentration pour pouvoir modéliser notre système laser par la suite.

Des mesures d'absorption à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 9 ont donc été réalisées. Afin d'obtenir suffisamment de signal, les mesures ont été effectuées sur une couche de $10\mu\text{m}$ d'épaisseur nécessitant environ 100 heures de dépôt. Le spectre d'absorption obtenu est reporté sur la figure III.B.7.

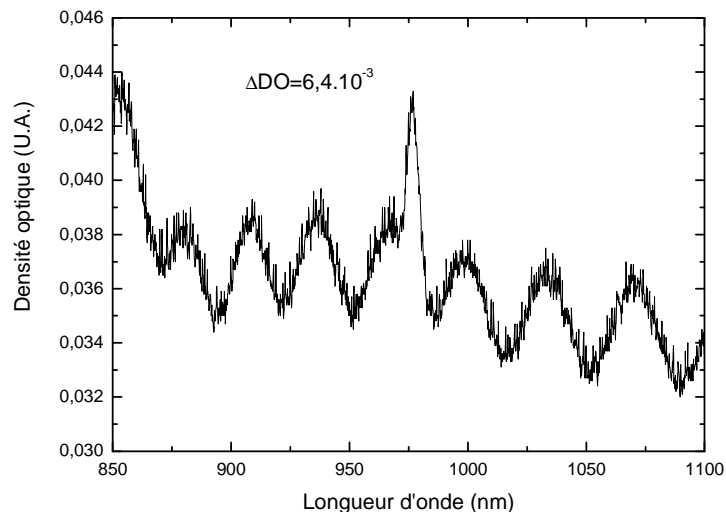


Figure III.B.7 : Spectre d'absorption d'une couche de $\text{SiO}_2 : \text{Yb}, \text{Ti}, \text{Ge}$

Il présente des ondulations caractéristiques des interférences induites par une lame mince à faces parallèles formées par la couche déposée sur le substrat de silice.

Ces oscillations pourraient permettre de déterminer les épaisseurs ainsi que les indices des couches de SiO₂ :Yb,Ge, Ti. Cependant, étant donné le bruit présent sur ces spectres, pour la détermination de ces deux paramètres, nous avons comme nous l'introduisons ultérieurement, utilisé une autre méthode (partie B.3.3).

Les ions ytterbium absorbent très peu puisque le volume sondé est composé de peu d'ions, ce qui explique que l'on soit fortement perturbé par les interférences. Le spectre admet cependant un maximum d'absorption centré autour de 980nm, attribuable aux transitions de l'ytterbium trivalent du multiplet ²F_{5/2} vers le multiplet ²F_{7/2}. En soustrayant une sinoïde au spectre entre 970 et 985nm, on peut associer aux ions Yb³⁺ une variation de densité optique (*DO*) de 6.4 10⁻⁴ à 980nm.

A l'aide de l'équation II.B.3 :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{DO(\lambda).ln10}{N_T.l}$$

Rappel de l'équation II.B.3

Le nombre volumique d'ions ytterbium trivalents s'écrit de la façon suivante :

$$N_T = \frac{DO(\lambda).ln10}{\sigma_a(\lambda).l}$$

Equation III.B.1

La détermination du nombre d'ions Yb³⁺ par unité de volume, nécessite la connaissance au préalable des sections efficaces d'absorption (σ_a) ainsi que de l'épaisseur de la couche (*l*). N'ayant aucune connaissance des propriétés spectroscopiques des ions ytterbium trivalents présents dans nos guides plans, nous nous sommes basés sur deux études [Paschotta1997] [Tsang2003], rapportant pour des fibres dopées ytterbium et germanium une section efficace d'absorption de 2.6 10⁻²⁰ cm⁻² à 980nm. De cette manière en injectant cette valeur de section efficace dans l'expression III.B.1, la concentration en ions ytterbium trivalents a pu être estimée à 5.9 10²⁰ ions.cm⁻³.

B.3.2. Caractérisation spectroscopique des guides de $\text{SiO}_2 : \text{Yb}$, Ge, Ti

B.3.2.1. Fluorescence et durée de vie des ions Yb^{3+}

❖ Description du dispositif

Des mesures de fluorescence et de durée de vie des ions ytterbium à température ambiante, ont été réalisées à l'aide du dispositif présenté sur la figure III.B.8.

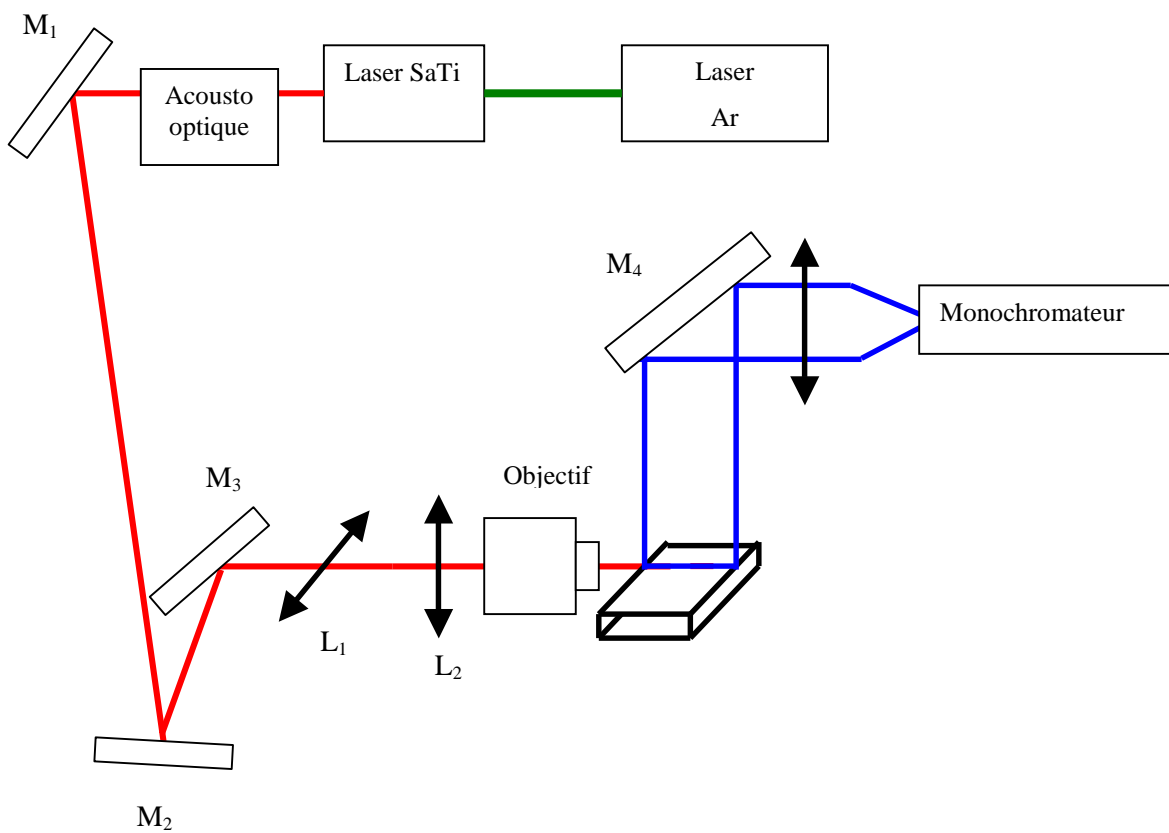


Figure III.B.8 : Dispositif de mesure des durées de vie radiatives des ions Yb^{3+}

Le montage de mesure de durée de vie est composé d'un laser Sa:Ti réglé pour émettre à 910nm, d'un laser Argon (Ar) ainsi que d'une chaîne de détection qui est constituée d'un monochromateur (Triax 180, Jobin Yvon), d'un préamplificateur (RS5108), d'une détection synchrone (Stanford Research Systems SR510), d'un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 3032) ainsi que d'une console permettant le pilotage du système (Cf. Chap. II.B.2). M_1 , M_2 , M_3 , M_4 correspondent à des miroirs de renvoi. Le signal de fluorescence est

modulé par un modulateur acousto-optique (Isomet 1205 C) relié à un générateur à impulsions (20MHz pulse generator HM 8035) afin de générer des impulsions de l'ordre de la centaine de μs . Lors des mesures de durée de vie, nous avons utilisé des temps d'acquisition relativement long par comparaison avec les durées de vie afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Pour s'affranchir du signal de pompe qui viendrait perturber la mesure, un filtre coupant autour de 910nm et ayant une transmission maximale autour de 980nm a été placé à l'entrée du monochromateur.

Pour coupler le faisceau de pompe dans les guides plans, deux lentilles cylindriques L_1 et L_2 sont utilisées pour collimater le faisceau perpendiculairement à la direction de propagation et lui donner une forme elliptique.

L'injection du faisceau de pompe est réalisée sur la tranche du guide d'onde à l'aide d'un objectif de microscope de grandissement 20 d'ouverture numérique 0.45.

Cette technique de mesure nécessite de polir le guide d'onde sur la tranche afin de faciliter l'injection. La détection du signal de fluorescence a lieu à 980nm, c'est à dire à la longueur d'onde présentant la probabilité d'émission la plus importante. Cette section efficace élevée s'accompagne néanmoins d'une forte section efficace d'absorption qui vient déformer les spectres d'émission et modifier les durées de vie effectives (Chap. II., partie B.2.).

Afin de s'affranchir un maximum de ces phénomènes de réabsorption, l'image de la fluorescence est effectuée par le dessus de la couche à l'aide d'un miroir en aluminium (M_4).

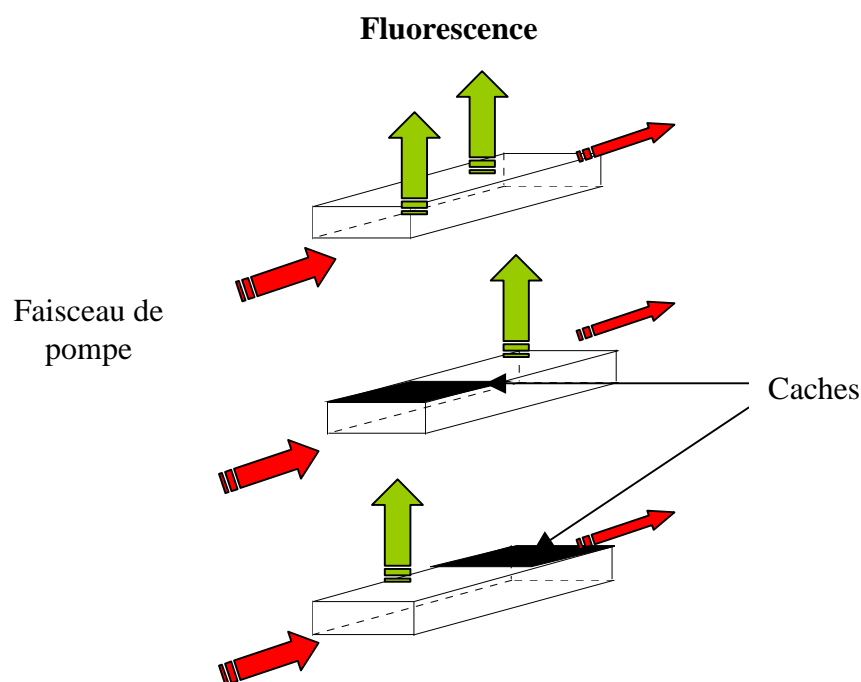


Figure III.B.9 : Détermination de l'incertitude de mesure des durées de vie des ions Yb^{3+}

Nous avons quantifié les incertitudes de mesures des durées de vie pouvant provenir des phénomènes de réabsorption. Pour cela, nous avons réalisé à partir de nos guides d'ondes plans des mesures en excitant à différentes longueurs d'onde et en observant la fluorescence en différents points du guide à l'aide de caches (fig. III.B.9).

Ainsi, suivant les longueurs d'ondes de fluorescence, en utilisant ou non des caches, nous avons pu constater une variation sur la valeur des durées de vie mesurées de plus ou moins 20 μs . Cette valeur correspond par conséquent aux incertitudes de mesures liées à la réabsorption à 980nm.

❖ *Influence des recuits sur la spectroscopie des ions Yb^{3+}*

Afin de vérifier si les ions ytterbium se sont correctement insérés dans la matrice multi-composants, nous avons procédé à plusieurs types de mesures. Il est à noter que les premières mesures réalisées sur les guides plans n'ayant subi aucun traitement thermique n'ont pas permis d'observer de fluorescence.

Lors de la fabrication des guides, des défauts de structure dus à des inhomogénéités de dépôt apparaissent et annihilent la fluorescence des ions ytterbium. On peut corriger efficacement ce problème par des traitements thermiques (recuits). Afin de contrôler l'influence des recuits, des mesures de durées de vie des ions ytterbium trivalents ont été réalisées.

Au cours des différents traitements thermiques, nous n'avons pas vu d'influence du taux d'oxygène dans le plasma sur la durée de vie effective des ions ytterbium trivalents. Les résultats qui vont être présentés, ont été obtenus en utilisant un plasma composé de 20% de O_2 et de 80% d'Argon toujours avec un champ électrique radiofréquence de 1.3 W cm^{-2} . Les couches ont une épaisseur voisine de 3 μm , ce qui correspond à environ 30 heures de dépôt. Les recuits ont de plus été réalisés sous deux types d'atmosphères, l'une composée de N_2 et l'autre d'un mélange de N_2 et de O_2 . La durée de vie effective des ions ytterbium trivalents mesurée à température ambiante est reportée sur la figure III.B.10 en fonction du temps de recuit pour les deux types d'atmosphères .

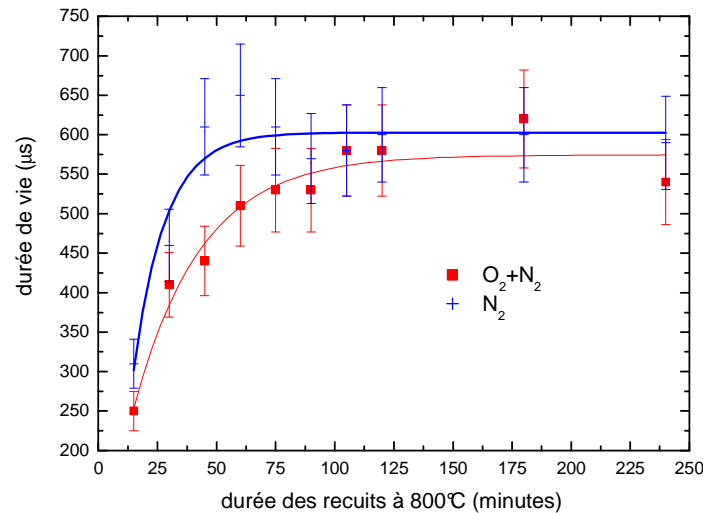


Figure III.B.10 : Variation de la durée de vie effective des ions ytterbium en fonction de la durée des recuits à 800°C

Les recuits à 800°C, sous N_2 convergent exponentiellement vers une valeur de durée de vie supérieure à celle obtenue partant des recuits sous $\text{O}_2 + \text{N}_2$. Les recuits sous N_2 semblent de plus converger plus rapidement que le second type d'atmosphère utilisée. Avec ces courbes on peut conclure que les recuits sous N_2 sont plus favorables que ceux réalisés sous un mélange de O_2 et de N_2 . Sous cette atmosphère, un recuit de 75 minutes conduit à une durée de vie de 600μs, alors que sous une atmosphère composée d'un mélange de O_2 et de N_2 , il faut 120 minutes pour observer la convergence qui conduit à une durée de vie de 565μs.

Les recuits apportent de l'énergie au matériau ce qui va permettre une relaxation des contraintes. Cette énergie de relaxation est fonction du temps ainsi que de la température, il est donc difficile de décorréler ces deux paramètres. Cela signifie que plusieurs couples de paramètres température – temps peuvent conduire à un même résultat.

Sur la figure III.B.11, la durée de vie ainsi que l'intensité de fluorescence à 980nm en fonction de la température de recuit sont représentés.

Les traitements thermiques ont été effectués sous une atmosphère de N_2 pendant 2h et les intensités de fluorescence reportées sont normalisées en fonction de l'intensité mesurée à 800°C. Afin de pouvoir quantifier l'intensité de fluorescence, les mesures ont été faites non pas en injectant la pompe dans les guides, mais en focalisant sur les guides plans. De cette manière, tout au long des mesures, le même volume de couche est sondé.

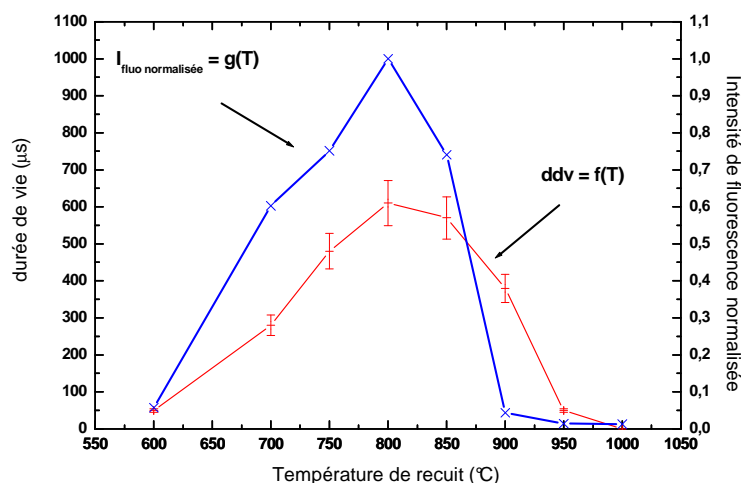


Figure III.B.11 : Variation de la durée de vie effective des ions Yb^{3+} en fonction de la température de recuit, sous une atmosphère de N_2 .

Ces courbes (fig. III.B.11) conduisent à deux constats : En premier lieu, pour des guides ayant subi des recuits sous N_2 pendant 2h, la température optimale est de 800°C. En second lieu le maximum d'intensité de fluorescence correspond au maximum de durée de vie effective. Ces deux observations permettent de déterminer les conditions optimales de recuit.

On peut souligner encore l'importance des traitements thermiques, puisque pour un recuit à 600°C pendant 1 heure sous N_2 , l'ytterbium a une durée de vie effective de l'ordre de 50µs, alors qu'un recuit à 800°C conduit à une valeur de 600µs.

Après avoir optimisé les paramètres des recuits, nous avons poursuivi la caractérisation spectroscopique par des mesures de fluorescence et d'excitation.

Les spectres présentés sur la figure III.B.12. ont été réalisés à température ambiante sur une couche ayant subi un recuit à 800°C pendant 2 heures sous une atmosphère de N_2 . Le pompage optique est effectué en focalisant le faisceau de pompe sur les couches à incidence normale sur la surface. Nous n'avons pas reporté les sections efficaces puisque leur détermination nécessite de connaître la densité du matériau, ainsi que les niveaux d'énergie des ions ytterbium (Chap. II.B.).

Les spectres de fluorescence et d'absorption présentent une raie intense commune, située à environ 977nm. Les larges bandes sont caractéristiques de la répartition désordonnée des ions ytterbium trivalents au sein de la matrice de verre.

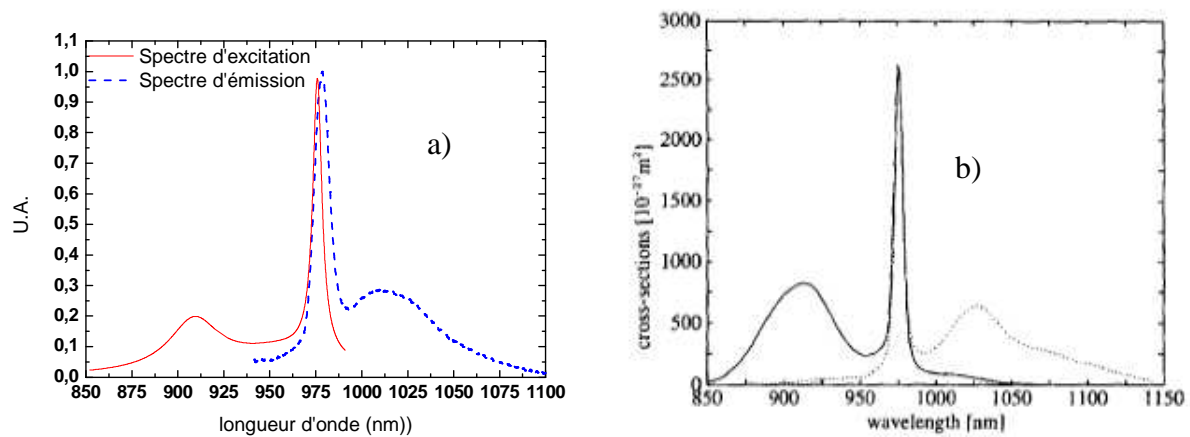


Figure III.B.12 : Spectres d'absorption et d'émission des ions Yb^{3+}

a) spectres associés à nos films b) spectres reportés dans la littérature et mesurés sur des fibres dopées Yb, Ge [Paschotta1997].

Afin de discuter des changements spectroscopiques de l'ytterbium induits par la méthode de fabrication, il faudrait avoir à notre disposition un verre massif ayant les mêmes teneurs en ions dopants, c'est à dire $2 \pm 0.2\%$ en TiO_2 , $5 \pm 0.5\%$ en GeO_2 et 8% en Yb_2O_3 . N'ayant pas à notre disposition des verres massifs répondant à ces critères, nous avons relevé dans la littérature des études spectroscopiques réalisées sur des systèmes proches. Nous nous sommes basés plus particulièrement sur un article rapportant les propriétés spectroscopiques de l'ytterbium dans des fibres germanosilicates [Paschotta1997] (fig. III.B.12).

On remarque des intensités relatives légèrement différentes entre les bandes apparaissant sur nos spectres et celles situées sur les spectres réalisés par R. Paschotta et al. [Paschotta1997]. Ces différences peuvent provenir des difficultés survenues lors de la réalisation des spectres d'excitation. Afin de ne pas souffrir de la variation de la puissance du laser Sa:Ti en fonction de la longueur d'onde qui viendrait déformer nos spectres d'excitation, nous avons utilisé une voie de référence sur laquelle la puissance du Sa:Ti en fonction de la longueur d'onde est mesurée à l'aide d'une photodiode silicium. De cette façon, la réponse du montage est enregistrée tout au long de l'acquisition des spectres d'excitation, cependant, nous n'avons pas tenu compte de la possible évolution de la taille du mode de pompe en fonction de la longueur d'onde. Les quantités d'ions pompés étant très faibles, des petites variations du volume sondé peuvent venir perturber la mesure et induire des déformations des spectres. Etant donné que le spectre provenant de la littérature a été réalisé sur une fibre non dopée titane, il se peut aussi que les différences puissent provenir de l'effet du champ cristallin qui diffère.

B.3.2.2. Observation de la présence de germanium

Le germanium admet des bandes d'absorption dans l'UV, qui rendent photosensibles les matériaux. Il s'agit donc là d'un moyen simple de vérifier la teneur en germanium des couches disposées. Des mesures d'absorption à température ambiante à l'aide d'un Perkin Elmer Lambda 9 ont été effectuées.

Afin de pouvoir absorber suffisamment de signal, les couches utilisées doivent avoir une épaisseur suffisante. Nous avons par conséquent utilisé des films de 10 μm d'épaisseur, ce qui a nécessité 100 heures de pulvérisation (fig. III.B.6). Les guides d'ondes présentent les mêmes caractéristiques que précédemment, c'est à dire une même teneur en ions dopants et ont subi un recuit à 800°C pendant 2 heures sous N_2 . Pour observer la présence de germanium, deux films ont été utilisés, l'un simplement dopé Yb et l'autre codopé Yb, Ge, Ti.

Sur la figure III.B.13, les guides d'ondes codopés Yb, Ti, Ge présentent des bandes d'absorption de structures et d'intensités différentes de celles mesurées sur les guides seulement dopés Yb. Les spectres sont déformés aux courtes longueurs d'onde par la réponse de notre appareil de mesure.

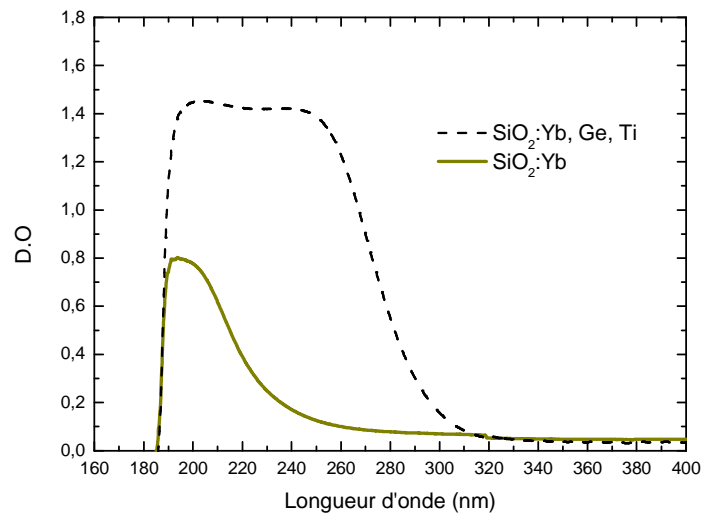


Figure III.B.12 : Spectres d'absorption en densité optique

Afin de mettre en évidence les contributions attribuables au germanium qui apparaissent sur les guides co-dopés, nous avons retranché au spectre de densités optiques des guides co-dopés, le spectre associé aux guides simplement dopés Yb (fig. III.B.14).

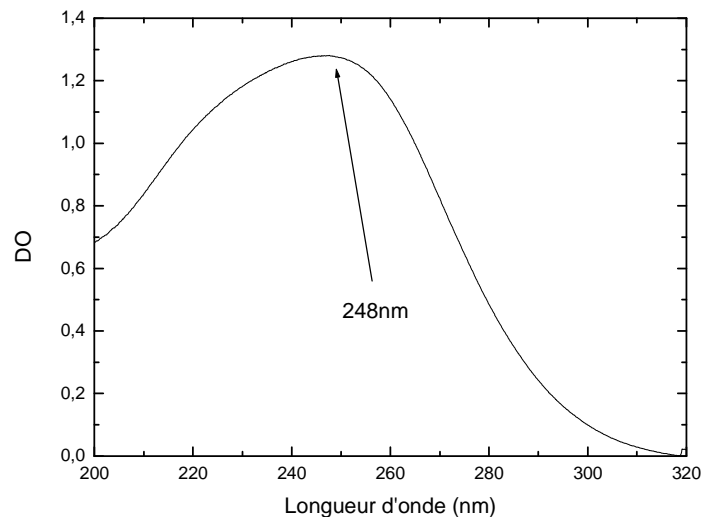


Figure III.B.14 : Bande d'absorption attribuable au germanium

De cette façon, une bande située autour de 248 nm, soit environ 5eV peut être mise en évidence.

Par analogie avec les résultats présents dans la littérature, cette bande correspond aux contributions du germanium [Sebatiani2005].

Le germanium s'est donc correctement inséré dans la matrice de verre. On peut donc prévoir qu'à l'aide d'un laser excimer centré à 248nm, les échantillons irradiés connaîtront des changements d'indices locaux, et que des miroirs de Bragg pourront ainsi être réalisés [Sebatiani2005].

B.3.2.3. Bilan des mesures spectroscopiques

Grâce à la technique de pulvérisation magnétron réactive, des couches multicomposants constituées de titane, de germanium et d'ytterbium, ont été fabriquées. Les mesures spectroscopiques ont montré que les ions ytterbium trivalents présents dans nos guides d'ondes ont une signature proche de celle observée dans des fibres germanosilicates (fig. III.B.12). Ils sont caractérisés en effet par deux principales bandes d'absorption situées à environ 910 et 980nm. Les spectres sont de plus peu structurés et présentent de larges bandes caractéristiques des verres [Hanna1997].

Le centre laser admet une durée de vie de l'ordre de 600 μs , qui est proche de celle mesurée par R. Paschotta et al. [Paschotta1997] sur des fibres germano silicate (720 et 900 μs). Notre valeur est légèrement inférieure à celles reportées dans la littérature, cela peut être dû à l'effet du titane sur l'environnement du champ cristallin ou alors aux défauts qui sont toujours en quantité non négligeable.

Après avoir observé les propriétés spectroscopiques et ainsi pu déterminer les conditions optimales des traitements thermiques, nous avons poursuivi avec l'étude des propriétés optiques des guides d'ondes plans.

B.3.3. Mesures d'indices et d'épaisseurs

❖ Dispositif expérimental

La détermination des indices et des épaisseurs de nos films, a été évaluée par la mesure de Brewster (fig. III.B.14) [Luna-Moreno2002] [Pawluczyk1990] [Meeten1997]. Le schéma du dispositif utilisé est présenté sur la figure III.B.15.

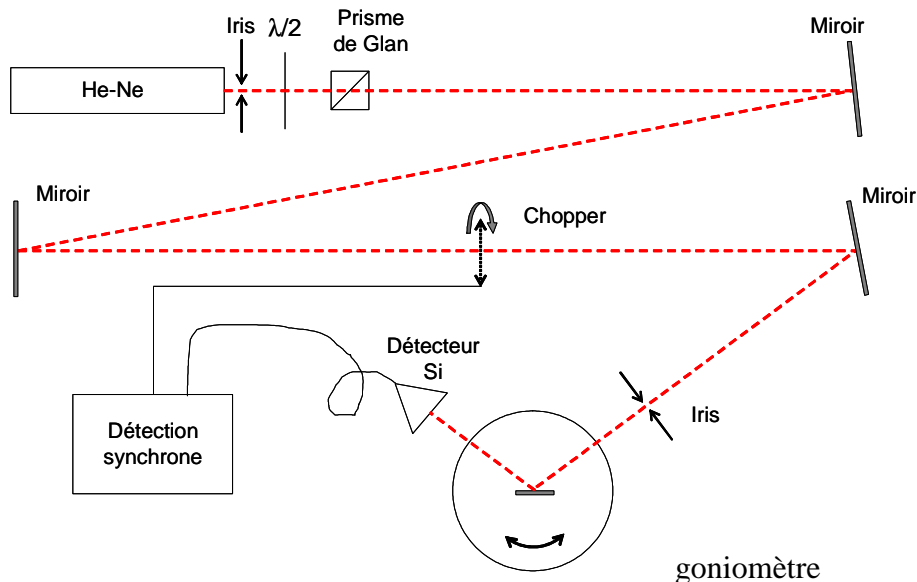


Figure III.B.14 : Schéma du dispositif de mesure des indices et des épaisseurs des guides d'ondes plans

Il est composé d'un laser He-Ne polarisé dans le plan d'incidence, d'une lame $\lambda/2$ afin de faire varier si on le souhaite la polarisation du faisceau laser, de miroirs, d'iris ainsi que d'une chaîne d'acquisition composée d'un chopper, d'une détection synchrone et d'une photodiode. Afin de s'affranchir des éventuelles composantes de polarisation non parallèles au plan d'incidence du laser utilisé, nous nous sommes servis d'un prisme de Glan. Le guide d'onde plan est disposé au niveau de l'axe du goniomètre. Le faisceau laser He-Ne est dirigé vers la couche et suivant son angle d'incidence l'intensité du champ réfléchi va varier.

Pour rappeler brièvement l'explication de ce phénomène, nous allons considérer une onde polarisée dans le plan d'incidence, caractérisée par un champ électromagnétique d'amplitude E_0 .

Cette onde arrive sur la couche d'épaisseur h avec un angle θ_1 . Une partie de cette onde E_1 va être réfléchie, alors que l'autre partie est transmise. La partie transmise arrive sur l'interface couche substrat avec un angle θ_2 , et de la même façon que précédemment une partie de cette onde va être transmise et l'autre réfléchie (fig. III.B.16).

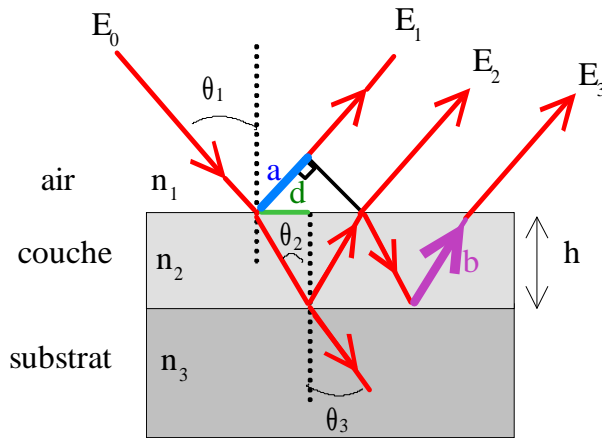


Figure III.B.16 : Propagation d'une onde électromagnétique dans un guide plan

A partir des coefficients de réflexion de Fresnel en amplitude, aux interfaces air-couche (r_{12}) et couche-substrat (r_{23}), l'intensité réfléchie peut être déduite :

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12} \cdot r_{23} \cdot \cos \varphi}{1 + r_{12}^2 \cdot r_{23}^2 + 2r_{12} \cdot r_{23} \cdot \cos \varphi}$$

Equation III.B.2

$$\text{avec } r_{12} = \frac{n_2 \cdot \cos \theta_1 - n_1 \cdot \cos \theta_2}{n_2 \cdot \cos \theta_1 + n_1 \cdot \cos \theta_2} \text{ et } r_{23} = \frac{n_3 \cdot \cos \theta_2 - n_2 \cdot \cos \theta_3}{n_3 \cdot \cos \theta_2 + n_2 \cdot \cos \theta_3} \quad \text{Equation III.B.3}$$

φ est le déphasage entre les champs d'amplitude E_2 et E_1 , il est fonction de la différence de marche δ et de la longueur d'onde λ .

$$\varphi = \frac{2\pi \cdot \delta}{\lambda} \quad \text{Equation III.B.4}$$

$$\text{avec } \delta = 2 \cdot n_2 \cdot b - n_1 \cdot a = 2 \cdot n_2 \cdot h \cdot \cos \theta_2 \quad \text{Equation III.B.5}$$

En faisant varier l'angle θ_1 , on va ainsi pouvoir observer l'évolution de l'intensité réfléchie et par conséquent déterminer l'épaisseur et l'indice des guides d'ondes plans.

La détermination précise des angles d'incidence nécessite un étalonnage angulaire rigoureux. Pour cela, nous nous servons de deux iris et observons le retour inverse de la lumière lorsque le faisceau laser arrive en incidence normale sur nos guides. Afin d'augmenter la précision angulaire, la distance séparant le premier iris de notre couche est d'environ 10 mètres. La superposition de l'onde aller sur l'onde retour afin de pouvoir être exactement en incidence normale, se fait à l'œil. L'utilisation d'un long bras de mesure permet de diminuer les incertitudes. Si, par exemple, on observe un décalage transversal de plus ou moins un millimètre sur la superposition de l'onde aller sur l'onde retour, le bras de 10m permet d'avoir des incertitudes angulaires de $1 \cdot 10^{-4}$ radians soit $6 \cdot 10^{-3}$ degrés.

❖ Résultats expérimentaux

L'intensité réfléchie du faisceau laser de sonde en fonction de son angle d'incidence sur la couche est présentée sur la figure III.B.17.

Les points expérimentaux ont été ajustés à l'aide de l'équation III.B.2, ce qui nous conduit, en considérant un indice de substrat de 1.473 à 652.3nm [Chiasera2003], à un couple indice épaisseur de 1.490 et $2.955\mu\text{m}$ (figure III.B.17).

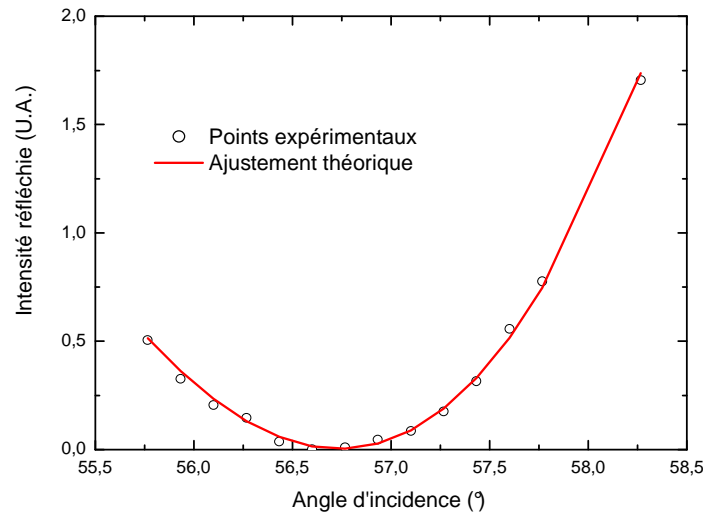


Figure III.B.17 : Intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence

Afin de s'assurer de la validité de ces résultats, des mesures M-lines ont été effectuées sur la même couche au LPCML par le Prof. J. Mugnier. Les résultats obtenus convergent avec ceux déterminés grâce à notre banc de mesures.

B.3.4. Mesures de pertes

❖ Dispositif

Les pertes présentes dans les guides d'ondes, qui tendent à augmenter les seuils lasers, sont de plusieurs natures [Standley1972]. On assiste en effet, à de l'absorption ainsi qu'à de la diffusion induite par des imperfections qui peuvent être présentes dans, ou à la surface des guides. Afin de quantifier ces pertes, différentes méthodes de caractérisation existent. Elles sont tantôt destructives, tantôt non destructives et sont de plus adaptées suivant le niveau de pertes à mesurer.

Une des techniques destructives consiste à injecter de la lumière dans des guides d'ondes en faisant varier la taille des guides [Negro2004]. De cette manière les pertes par unités de longueur peuvent aisément être déterminées. Cette méthode a l'avantage d'avoir une bonne résolution mais ne permet pas d'observer l'intensité du champ en chaque point du guide. Bien d'autres techniques non destructives existent. Certaines consistent à injecter de la lumière et à imager sa diffusion dans le guide [Strasser1992]. Ces méthodes mettent dans la

plupart des cas en jeu des prismes servant à réaliser le couplage entre le guide et la source lumineuse. [Ulrich1973] [Strasser1992].

La méthode de mesure de pertes que nous avons choisie, doit permettre la quantification de pertes de quelques dixième à quelques dB/cm. Nous avons donc opté pour la méthode schématisée sur la figure III.B.18 [Ramponi2002].

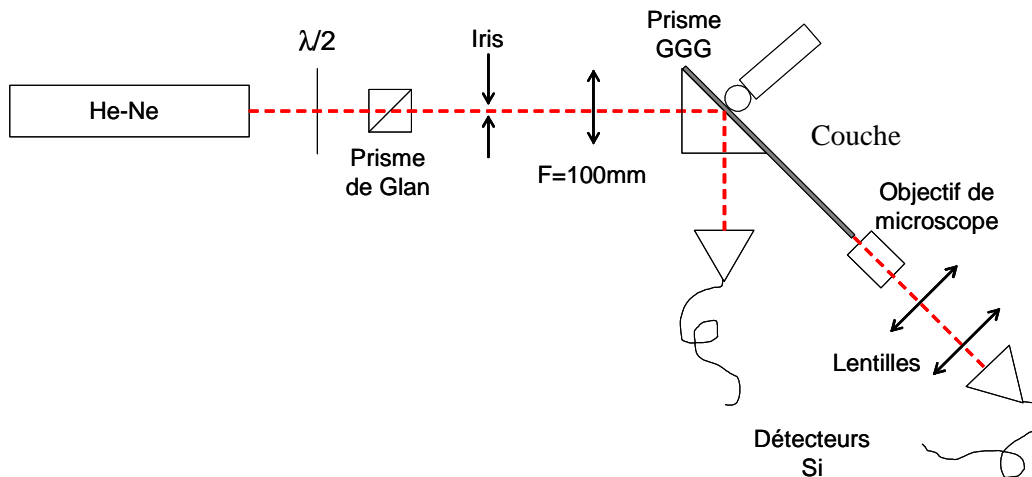


Figure III.B.18 : Dispositif de mesure de pertes sur des guides plans

Un faisceau He-Ne traverse une des faces du prisme isocèle en GGG, et grâce à l'utilisation d'une butée micrométrique, le couplage entre le guide et le prisme par onde évanescente va pouvoir être contrôlé.

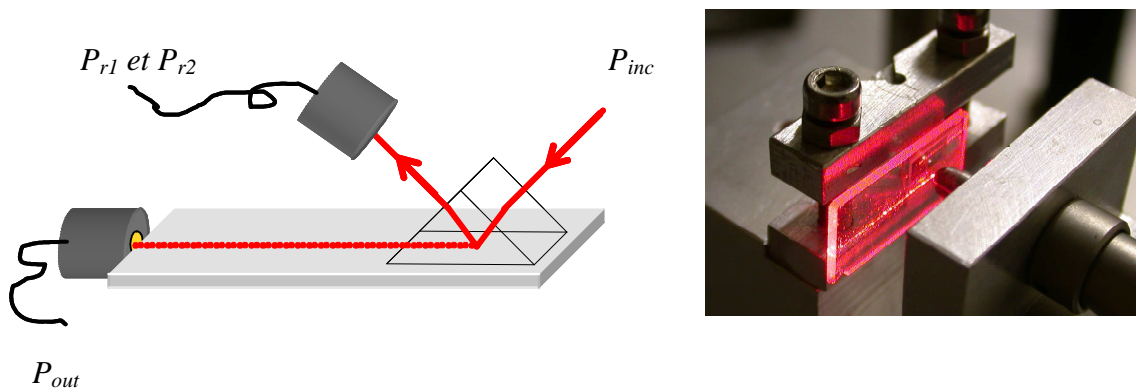


Figure III.B.19 : Principe de la détermination des pertes de propagation

A l'aide d'un wattmètre, la puissance incidente du laser He-Ne sur la face d'entrée du prisme P_{inc} ainsi que l'intensité du faisceau réfléchi sur la couche lorsqu'il n'y a pas de couplage par onde évanescente P_{r1} sont mesurées. La couche est ensuite approchée du prisme de manière à ce que le faisceau soit couplé efficacement dans la couche, ce qui permet de mesurer alors les puissances de pompe en sortie de guide P_{out} et réfléchi lors du couplage P_{r2} .

La connaissance de ces quatre puissances va permettre de déterminer les pertes de propagation (η) en dB.cm^{-1} :

$$\eta = -10 \cdot \frac{1}{L} \cdot \log \left(\frac{P_{out}}{P_{r1} - P_{r2}} \cdot \frac{T_{p-a}}{T_{w-a}} \right) \quad \text{Equation III.B.6}$$

L est la distance entre le point de couplage et la sortie du guide, T_{g-a} et T_{p-a} sont respectivement les coefficients de transmission aux interfaces guide-air et prisme-air. Ces coefficients sont déterminés à partir des relations de Fresnel suivant l'angle de couplage et en tenant compte des indices de 1.490 et de 1.996 pour la couche et le prisme à 632.8nm.

La technique de mesure présente l'inconvénient de nécessiter l'utilisation de guides plans suffisamment longs afin de réduire les incertitudes.

Les mesures réalisées sur nos guides plans de 2.5cm de longueur, nous ont permis d'observer le guidage (fig. III.B.19). Nous avons ainsi mesuré pour P_{inc} , P_{r1} , P_{r2} et P_{out} des puissances respectives de 1.78, 1.45, 1.27 et 0.02mW. A partir des coefficients de Fresnel, les coefficients T_{g-a} et T_{p-a} sont respectivement égaux à 0.96 et 0.89. Le guidage ayant eu lieu sur 2.2cm, ces valeurs conduisent alors à des pertes de propagation de l'ordre de 10dB.cm^{-1} à 632.8nm.

Afin de s'assurer de cette valeur de pertes élevées, des mesures complémentaires ont été entreprises au sein du laboratoire CERLA à Lille (fig. III.B.20).

Le dispositif employé consiste à injecter de la lumière par onde évanescente dans les guides plans de la même manière que précédemment, cependant, la détection est effectuée en imageant la lumière diffusée à la surface des guides à l'aide d'une caméra CCD (Fig. III.B.19). Cette méthode présente l'avantage de pouvoir s'affranchir des étapes de polissage et permet d'observer la propagation en chaque point du guide. Les résultats ainsi

obtenus sont présentés sur la figure III.B.21. L'intensité du mode guidé exprimée en dB n'évolue pas de façon linéaire en fonction de z , il semblerait donc que des points de diffusion viennent perturber la mesure.

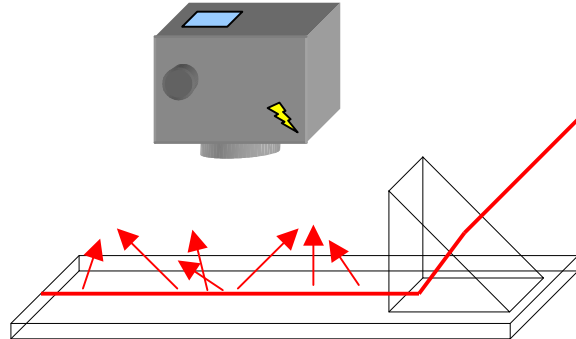


Figure III.B.20 : Dispositif de mesure de pertes utilisé au CERLA (Lille)

Ces résultats obtenus, nous ont malheureusement conduit à confirmer la précédente mesure puisque des pertes comprises entre 7 et 13dB/cm, ont été observées. Elles semblent lorsque l'on regarde la propagation du faisceau He-Ne dans nos guides, provenir de défauts locaux entraînant des pertes par diffusion élevées.

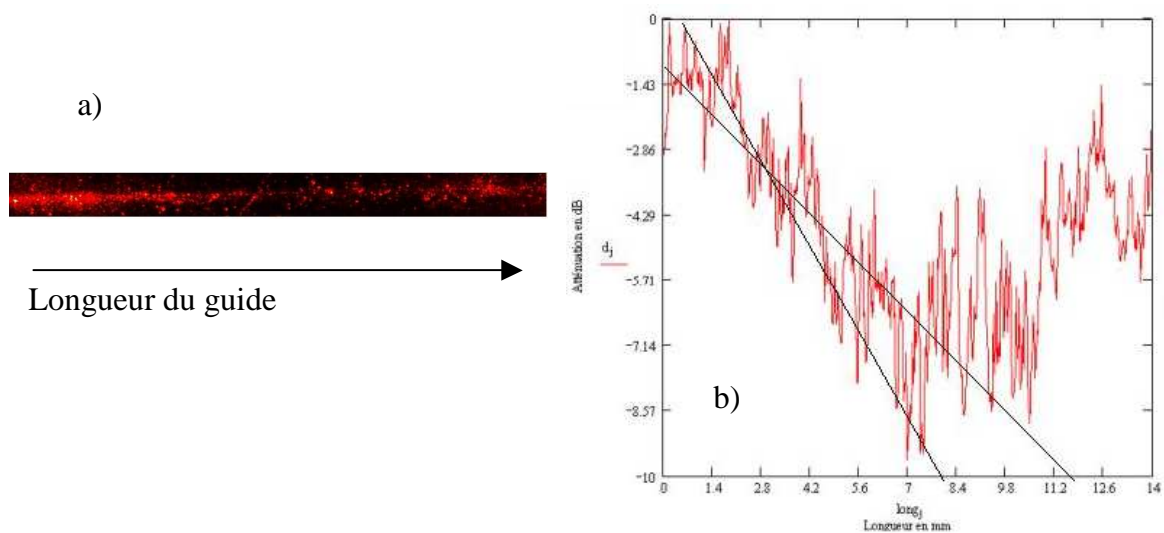


Figure III.B.21 : Atténuation en dB en fonction de la longueur

- (a) photographie de la propagation, b) ajustement des résultats expérimentaux afin de déterminer la valeur de pertes)

B.3.5. Caractérisation des premiers guides linéaires

Différentes techniques de gravure sont envisageables afin de réaliser des guides canaux à partir des couches de $\text{SiO}_2:\text{Yb}$, Ge , Ti , nous avons cependant opté pour la gravure ionique sèche. Les premiers guides linéaires ont été fabriqués au laboratoire GREYC par C. Gunther et L. Méchin.

Les couches à graver sont recouvertes d'une résine photosensible sur laquelle est déposée un masque en verre où sont gravés les motifs. La résine photosensible est insolée à l'aide de rayon UV, puis on procède au développement. Cette seconde étape consiste à enlever les zones de résines exposées aux rayons UV. Les échantillons sont ensuite irradiés sous un faisceau d'ions argon permettant une gravure par abrasion [Renard2006].

Le contrôle de la qualité des gravures a été fait au SIFCOM par l'observation au microscope à force atomique (AFM) et par image MEB (Microscope Electronique à Balayage) des guides canaux.

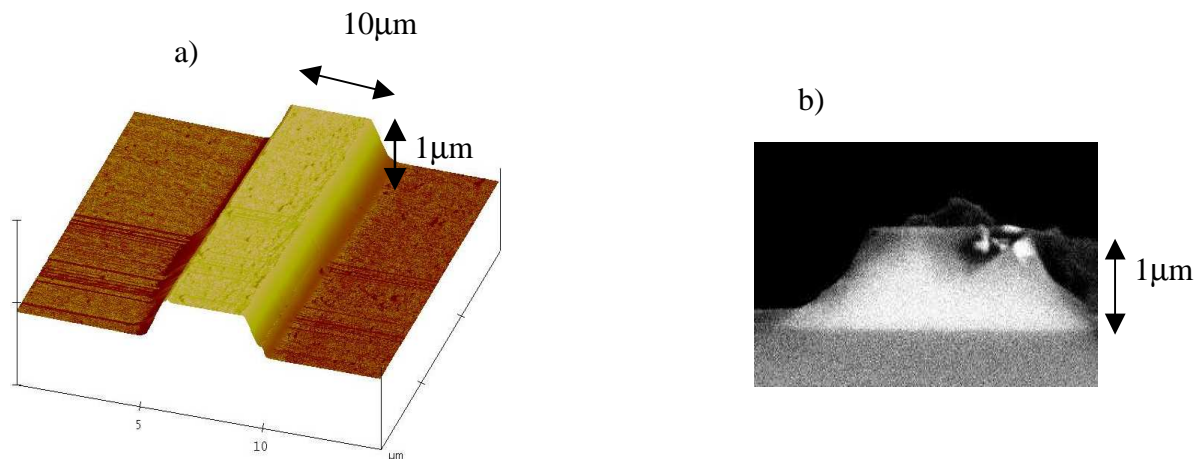


Figure III.B.22 : Observation à l'AFM a) et par image MEB b) des guides canaux de $\text{SiO}_2:\text{Yb}$, Ge , Ti

Le guide canal image sur la figure III.B.22 présente une largeur de 10 µm et une épaisseur de 1 µm avec des flancs de 45°. Au-delà de 1 µm de profondeur de gravure, la rugosité des flancs se dégrade, et l'angle qu'ils présentent par rapport à l'horizontale augmente sensiblement.

Des mesures d'injection ont ensuite été effectuées à l'aide du laser Sa :Ti et d'un objectif de microscope. On peut ainsi observer sur la figure III.B.22, les différents motifs de guides canaux qui ont été gravés ainsi que la propagation de la lumière dans l'un d'entre eux.

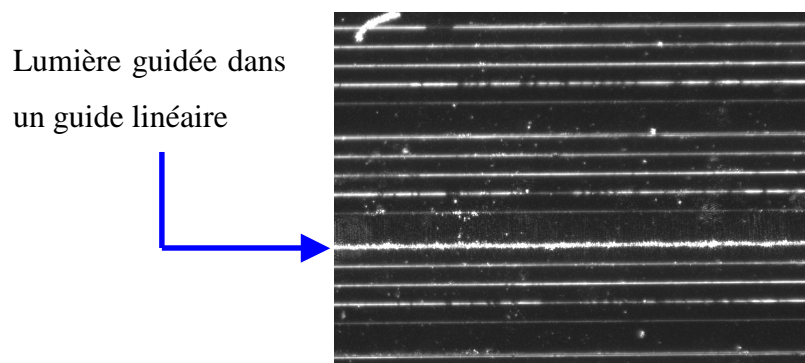


Figure III.B.23 : Propagation du faisceau de pompe Sa-Ti dans un guide linéaire de 8mm de longueur

Le faisceau est guidé tout au long de l'échantillon, ceci conforte le fait que nos couches permettent le guidage optique. On peut cependant constater la présence de points de diffusion qui sont responsables des fortes pertes précédemment mesurées (B.3.4).

Les mesures d'injection ont été effectuées à l'aide d'un laser SaTi autour de 910nm, c'est à dire sur le premier maximum d'absorption de l'ytterbium dans la matrice de $\text{SiO}_2 : \text{Yb}$, Ge, Ti (fig. III.B.12). La collecte du signal de fluorescence a été effectuée à l'aide du dispositif présenté sur la figure III.B.8.

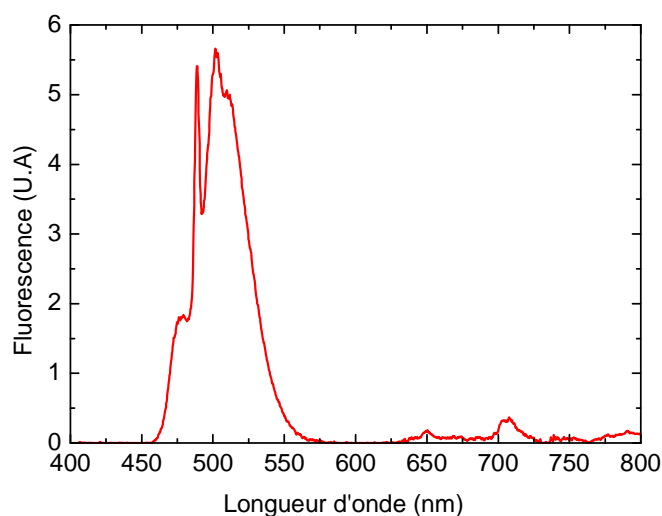


Figure III.B.24 : Fluorescence visible consécutive à une excitation à 910nm

Sur le spectre III.B.24, le pompage optique de l'ytterbium trivalent à 910nm conduit à de la fluorescence visible (Chapitre II, partie D.1.2). La bande située autour de 500nm correspond probablement à de la fluorescence coopérative. Nous n'avons pas poursuivie l'étude spectroscopique dans le domaine spectral visible afin d'observer les différentes impuretés possibles, mais ces premiers résultats nous permettent de constater, bien que cela soit trivial, que le confinement rend plus probable les processus non linéaires.

B.4. Bilan sur la caractérisation des guides d'ondes de SiO₂ :Yb, Ge, Ti

Au cours de notre étude, nous nous sommes heurté à un grand nombre de difficultés qui sont survenues en majeure partie lors de la fabrication. Nous avons tout de même réussi à concevoir des guides d'ondes multicomposants dont les concentrations en nombre d'ions Yb³⁺ sont de l'ordre de $5.9 \cdot 10^{20}$ ions cm⁻³.

La présence de germanium a aussi pu être observée via les mesures EDX et de spectroscopie. Les guides ont des épaisseurs de l'ordre de 3µm. Les mesures d'indice, nous ont conduit à relever respectivement pour le substrat et les couches des indices de réfraction à 632.8nm de 1.473 et 1.490 qui conduisent à une faible ouverture numérique de 0.22. Bien que les pertes de propagation soient élevées, les mesures de fluorescence réalisées sur les guides canaux nous ont permis d'observer le guidage sur toute la longueur de nos guides.

Au cours de la partie suivante, nous introduirons les différentes voies d'exploration menées pour augmenter cette valeur d'ouverture numérique. Nous observerons de plus chacun des paramètres critiques pour l'émission laser en se servant du modèle laser théorique présenté au cours du chapitre III. De cette façon, les paramètres optimum, tels la durée de vie des ions ytterbium, la transmission des coupleurs de sortie, ainsi que la concentration en ions terres rares pourront être prédits. Cette étude théorique permettra de discuter des limites physiques de notre système.

C. Simulation et optimisation des paramètres critiques

C.1. Influence des différents paramètres sur l'effet laser à 980nm

Au cours du chapitre III (paragraphe D.2), nous avons présenté un modèle laser quasi-trois niveaux, prenant en compte les dépendances radiales et longitudinales des modes de pompe et lasers. L'étude laser théorique d'un guide d'onde, nécessiterait de prendre en compte l'aspect spatial des modes puisque au sein des guides, il va y avoir des minima d'intensité de pompe et laser, créant des inhomogénéités dans le profil d'inversion de population.

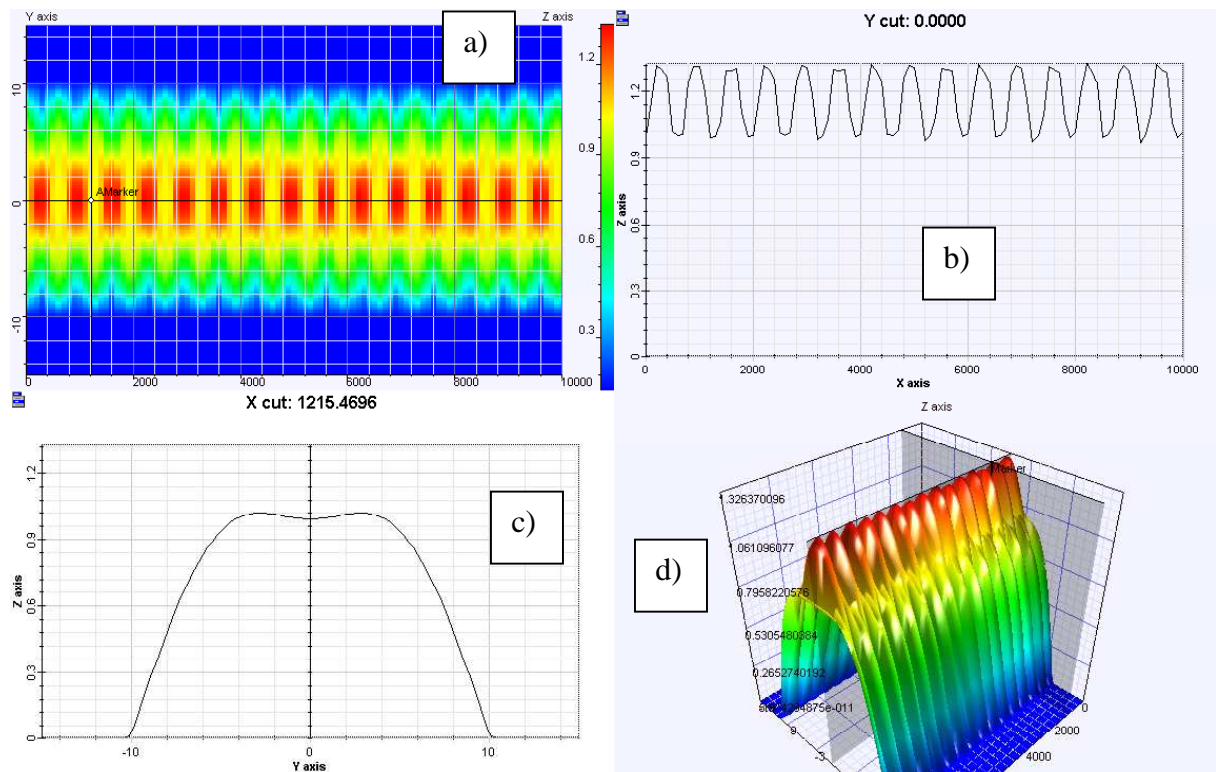


Figure III.C.1 : Propagation d'une onde de longueur d'onde 910nm dans nos guides d'ondes (a) et d) propagation suivant la largeur x et la longueur z du guide, b) propagation suivant z pour une tranche x, c) tranche z) suivant x

Afin d'étudier la propagation du faisceau de pompe dans le guide d'onde, nous avons modélisé le système en utilisant un calcul BPM (Beam Propagation Method). Nous avons considéré un guide canal de surface, d'épaisseur 3µm, de largeur 20µm et de longueur 1cm. En toute rigueur, il faudrait tenir compte des indices aux longueurs d'ondes considérées et non à la longueur d'onde du laser He-Ne. N'ayant cependant pas cette information, nous avons utilisé les indices précédemment déterminés de façon expérimentale, c'est à dire 1.473 pour le substrat et 1.490 pour le guide (partie B.3.2). Le calcul présenté sur la figure III.C.1, a été effectué en considérant une longueur d'onde de pompe de 910nm.

Sur la figure III.C.1, nous pouvons constater que nos guides sont multimodes, ce qui nous permet de pouvoir supposer que la somme des modes de pompe et lasers, permet un recouvrement total de la zone à gain. Les modes seront donc assimilés à des super gaussiennes d'ordre élevé (top-hat). Cette approximation, nous permet ne pas nous soucier des dépendances radiales ce qui va par conséquent réduire de façon importante le temps de calcul.

Au cours de nos expériences de spectroscopie, ne connaissant pas la densité de nos matériaux, nous n'avons pas pu déterminer avec précision les sections efficaces d'absorption et d'émission. Afin de mener cette étude théorique, nous avons donc dû prendre en compte les propriétés spectroscopiques des ions ytterbium dans des verres de compositions proches des nôtres. Nous avons opté pour des fibres germanosilicates dopées ytterbium [Paschotta1997] [Tsang2003]. A 910nm, la section efficace d'absorption vaut $8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$, alors que la section efficace d'émission est nulle. A 975nm, les sections efficaces d'émission et d'absorption sont égales à $2.6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Les calculs ont été effectués en supposant de façon arbitraire un guide de section $60\mu\text{m}^2$ et un simple passage de la pompe dans le milieu amplificateur. Les pertes de propagation sont prises égales à 0.5 dB.cm^{-1} [Sebastiani2005], ce qui correspond aux pertes mesurées sur des guides dopés germanium fabriqués avec la même méthode de dépôt. Les calculs vont être présentés sur deux guides d'ondes de 1 et de 2cm de longueurs.

C.1.1. Influence de la durée de vie

Les calculs ont été menés en considérant la concentration en ions ytterbium trivalents mesurée expérimentalement, c'est à dire $5.9 \cdot 10^{20} \text{ ions cm}^{-3}$. La transmission du coupleur de sortie à la longueur d'onde laser est prise égale à 5%.

La puissance de pompe seuil en fonction de la durée de vie effective des ions Yb^{3+} est reportée sur la figure III.C.2.

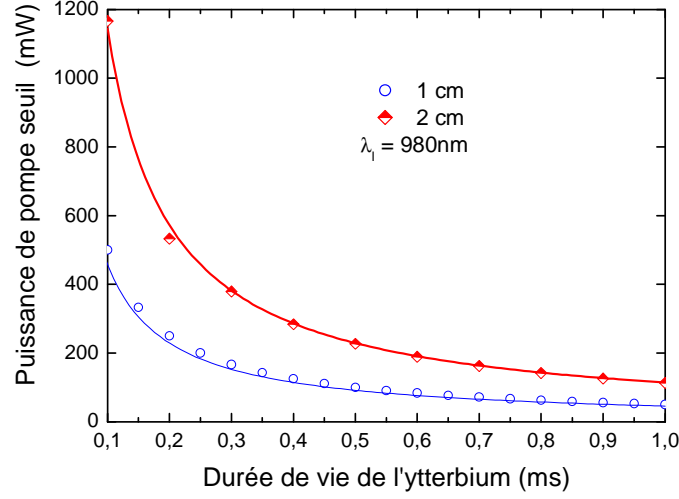


Figure III.C.2 : Influence de la durée de vie sur le seuil laser

Le temps de vie du niveau émetteur va avoir une grande influence sur le seuil laser puisque lorsque le régime stationnaire n'est pas encore atteint l'émission spontanée n'est pas négligeable comparée à l'émission stimulée. Afin de comprendre, la nature de la structure de ces deux courbes, un ajustement a été réalisé. Les points ont ainsi pu être ajustés à l'aide de la fonction suivante :

$$P_{th} = \frac{a}{\tau} \quad \text{Equation III.C.1}$$

τ correspond au temps de vie effectif des ions Yb^{3+} et a à une constante.

L'ajustement réalisé sur la courbe associée au guide de 1cm de long conduit à une valeur de a de 10.02 alors que l'autre réalisé sur le guide de 2cm conduit à une valeur de 11.44.

Si l'on reprend l'équation II.C.10, l'intensité de saturation de pompe sans tenir compte de l'émission laser, s'écrit de la façon suivante :

$$I_{psat} = \frac{h.c}{\sigma_a(\lambda_p) \cdot \lambda_p \cdot \tau} \quad \text{Rappel de l'équation II.C.10}$$

Elle correspond à une valeur majorée de l'intensité de pompe nécessaire pour atteindre le seuil laser. Cette intensité est proportionnelle à la puissance de pompe laser seuil et est fonction de l'inverse du temps de vie radiatif. Ceci permet de comprendre les tendances observées sur la figure III.C.2.

Ce calcul montre clairement que le seuil laser ne change plus de façon significative, lorsque l'ytterbium a atteint une durée de vie de $600\mu\text{s}$. Les deux longueurs de guides considérées conduisent à des seuils lasers inférieurs à 200mW .

La durée de vie de $640\mu\text{s}$ obtenue expérimentalement, n'a donc pas lieu d'être optimisée.

C.1.2. Influence de la concentration

Les calculs ont été effectués en considérant une durée de vie de $720\mu\text{s}$, ce qui correspond à la durée de vie mesurée sur des verres germanosilicates [Paschotta1997]. La transmission du coupleur de sortie à la longueur d'onde laser est de nouveau prise de façon arbitraire égale à 5%. Une concentration élevée en ions terres rares est évidemment un des paramètres clef pour l'obtention d'un système laser efficace et compact. Le taux de dopage optimum est dépendant de la taille de la zone à gain ainsi que des pertes de propagation. Lorsque les pertes vont augmenter, la concentration optimale sera plus importante.

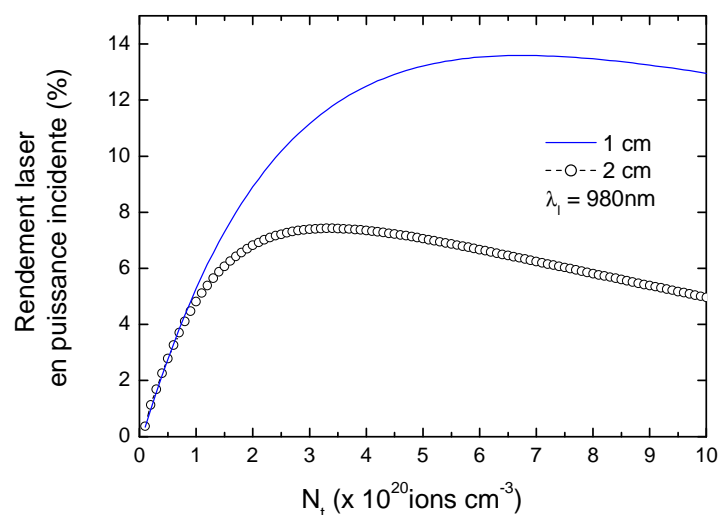


Figure III.C.3 : Influence de la concentration en Yb^{3+} sur le rendement

Le modèle permet de prédire pour un guide de 1cm de longueur, une meilleure efficacité laser à 980nm avec un rendement en puissance incidente de 13%, lorsque la concentration en ytterbium est égale à 6.8×10^{20} ions $\text{Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$.

L'optimum pour le guide de 2cm de long est atteint lorsque la concentration en ions ytterbium trivalents est deux fois plus faible que pour le guide de 1cm.

Bien que le gain potentiel soit plus important lorsque l'on augmente la longueur des guides d'ondes, les rendements calculés sur le guide de longueur 2cm sont inférieures à ceux prédits pour un guide de 1cm.

Les différences observées entre les deux guides sur la valeur des rendements lasers et des seuils lasers (fig. III.C.4), proviennent des pertes prises en compte. Au cours de nos calculs, nous considérons des pertes de 0.5dB.cm^{-1} , le guide de 2cm présente par conséquent deux fois plus de pertes de propagation que celui de 1cm de long. Si on considère deux guides, l'un de 1cm et l'autre de 2cm avec une concentration pour le second deux fois inférieure à celle du premier, en supposant par conséquent un même gain pour les deux guides, les rendements lasers obtenus sont ainsi plus faibles.

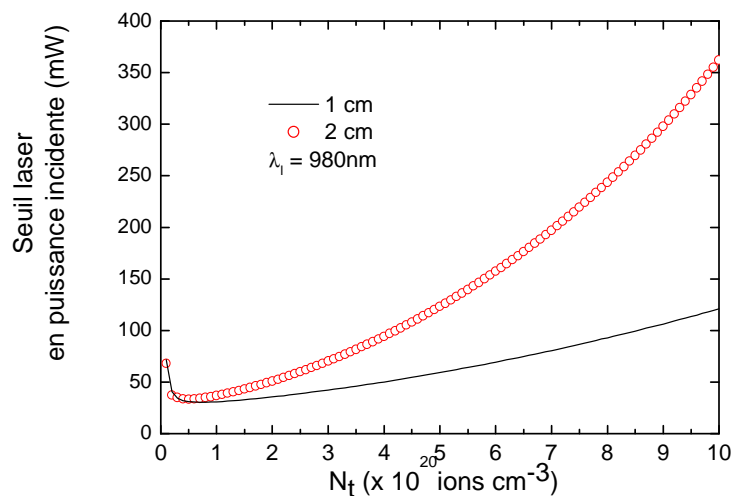


Figure III.C.4 : Influence de la concentration sur le seuil laser

L'observation de l'influence de la concentration en ions ytterbium trivalents sur l'efficacité laser, permet de conclure que la concentration en Yb^{3+} de nos guides d'ondes de $5.9 \times 10^{20} \text{ ions.cm}^{-3}$ est optimale lorsque l'on considère des pertes de propagation raisonnables de 0.5dB.cm^{-1} . De plus, avec cette concentration, un guide de 1cm conduit à une faible puissance de pompe seuil inférieure à 100mW.

C.1.3. Influence des pertes de propagation

Nous venons de montrer que, pour des pertes de propagation de 0.5dB.cm^{-1} , les caractéristiques (durée de vie, concentration, longueur) des guides d'ondes réalisés par pulvérisation magnétron réactive étaient bien optimisées pour un laser à 980nm.

Au cours de ces calculs, nous n'avons pas fait varier les pertes de propagation qui vont néanmoins jouer un rôle important sur les seuils et les rendements lasers. Le calcul présenté sur la figure III.C.5, donne le seuil ainsi que le rendement laser en fonction des pertes de propagation (dB.cm^{-1}).

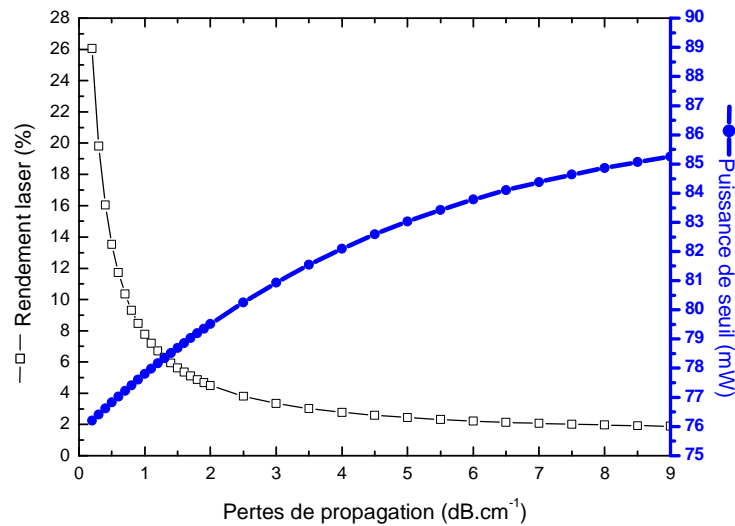


Figure III.C.5 : Rendements et puissances lasers en fonction des pertes de propagation

Les calculs prennent en compte les valeurs expérimentales, c'est à dire un nombre d'ions ytterbium de $5.9 \cdot 10^{20} \text{ ions.cm}^{-3}$, une longueur de 1cm ainsi qu'une durée de vie de $640\mu\text{s}$. La transmission du coupleur de sortie est toujours supposée égale à 5% à la longueur d'onde laser.

Il est intéressant de remarquer que, lorsque les pertes augmentent de 0.2 à 9dB.cm^{-1} , les seuils lasers en puissance incidente varient très peu, ils passent en effet de 76 à environ 86 mW alors que 9dB.cm^{-1} correspond à plus de 87% de pertes par centimètre.

Afin de comprendre l'évolution de cette puissance seuil en fonction des pertes de propagation, nous allons nous servir de la relation associée à la valeur de la fraction de population dans l'état excité seuil, énoncée au cours du chapitre II.

Sur un aller retour du mode laser dans la cavité, le gain compense les pertes lorsque le seuil est atteint. Par conséquent, on peut écrire la relation suivante exprimant la valeur de la fraction de population moyenne en fonction de la longueur de l'échantillon (Annexe I).

$$\beta = \frac{N_1}{N_T} = \frac{-\frac{\ln(R_1.R_2.(1-L))}{2.l.N_T} + \sigma_a(\lambda_l)}{\sigma_a(\lambda_l) + \sigma_e(\lambda_l)} \quad \text{Rappel équation II.C.9}$$

A titre de rappel, R_1 et R_2 sont respectivement les coefficients de réflexions des miroirs d'entrée et de sortie à la longueur d'onde laser. L correspond aux pertes dans la cavité sur un aller retour et l est la longueur du cristal considéré, c'est à dire la longueur de la zone de gain. σ_e et σ_a sont les sections efficaces d'émission et d'absorption à la longueur d'onde laser λ_l , et N_T le nombre d'ions TR total par cm^{-3} .

Le seuil laser est évidemment proportionnel à cette fraction de population dans l'état excité seuil. En insérant, les paramètres utilisés lors de nos calculs, quelle que soit la valeur des pertes de propagation le terme $-\frac{\ln(R_1.R_2.(1-L))}{2.l.N_T}$ est toujours très inférieur devant la section efficace d'absorption à la longueur d'onde laser. Entre 0.2 et 9dB.cm^{-1} , ce terme évolue entre $-7.8 \cdot 10^{-23}$ et $-1.8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$. La section efficace d'absorption étant élevée à 975nm ($2.6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), la valeur de la fraction de population seuil dans l'état excité est en fait quasi-constante, ce qui explique le comportement du seuil laser en fonction des pertes de propagation.

Pour obtenir l'émission autour de 980nm, les pertes influencent peu les puissances lasers seuils, cependant, elles vont avoir un rôle important sur les rendements lasers. Lorsque l'on passe de 0.2 à 9dB.cm^{-1} , les rendements chutent de 26% à des valeurs inférieures à 2% (fig. III.C.5).

Tous ces calculs ont été réalisés pour une concentration, une longueur de guide d'onde, ainsi qu'un coupleur de sortie, mais ils permettent de se rendre compte qu'avec les pertes de propagation mesurées sur nos guides, il sera impossible d'obtenir des bonnes performances lasers.

Les expériences sont toujours en cours au sein du laboratoire. L'obtention de guides d'onde admettant des pertes de propagation inférieures ou de l'ordre du dB.cm^{-1} , permettrait de démontrer la faisabilité d'un tel système laser.

Si on considère la figure III.C.5, il semble que même pour des pertes de l'ordre du dB.cm^{-1} , les rendements lasers sont médiocres, cependant en jouant sur la transmission du coupleur de sortie, les performances peuvent être grandement améliorées. Si on tient compte des paramètres utilisés pour le calcul précédent, en considérant des pertes de 1 dB.cm^{-1} , on peut observer sur la figure III.C.6 que l'utilisation d'un coupleur de transmission de 50% permettrait d'augmenter grandement les rendements laser (45%) tout en ayant des seuils acceptables inférieurs à 100 mW.

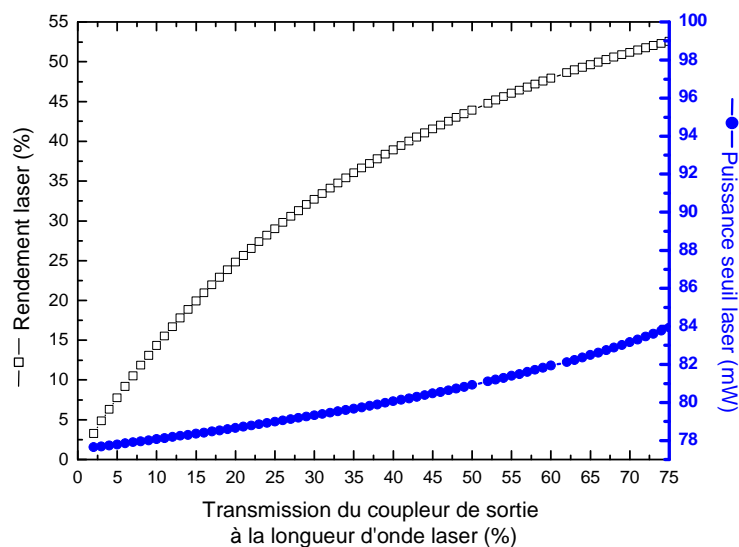


Figure III.C.6 : Puissance seuil et rendement laser en fonction de la transmission du coupleur de sortie à la longueur d'onde laser

C.1.4. Conclusion

Au cours de cette étude théorique, nous avons pu observer l'influence sur les performances lasers de la concentration en ions terres rares, de la durée de vie effective du niveau laser émetteur, des coupleurs de sortie ainsi que des pertes de propagation. Les guides que nous avons à notre disposition présentent une concentration ainsi qu'une durée de vie des ions ytterbium trivalents favorables pour l'obtention de l'émission laser à 980nm. Les pertes de propagation qui vont jouer un rôle sur le seuil laser sont cependant trop importantes. Etant donné qu'elles jouent peu de rôle sur les seuils lasers, nous avons pu constater que si elles admettaient des valeurs proches du dB.cm^{-1} , en jouant sur la transmission du coupleur de

sortie, l'effet laser pourrait être obtenu. Les rendements prédits sont de plus compétitifs avec ceux obtenus sur les fibres (Tab. III.A.2) .

Les guides plans présentent un indice voisin de 1.49 à 632.8 nm. Par conséquent, les guides d'ondes ont une ouverture numérique proche de 0.22. Au cours de la partie A.2.1., nous avons vu qu'afin de collecter la quasi-totalité de la puissance de pompe dans nos guides d'onde, une variation d'indice de 0.1 entre le substrat et le guide était nécessaire, soit une ouverture numérique de 0.56. L'ouverture numérique de nos guides est proche de celles obtenues sur des fibres double gaine (tab. III.A.2). Elle nous permet au mieux de collecter la moitié du signal de pompe de la diode laser dont nous disposons.

C.2. Différentes approches pour augmenter l'indice de réfraction

C.2.1. Ajout de titane

Afin d'augmenter l'indice des couches, il est logique d'augmenter la teneur en titane. La cible de silice utilisée lors de la pulvérisation magnétron réactive est présentée sur la figure III.C.7, elle est recouverte de morceaux de codopants répartis en anneaux centrés.

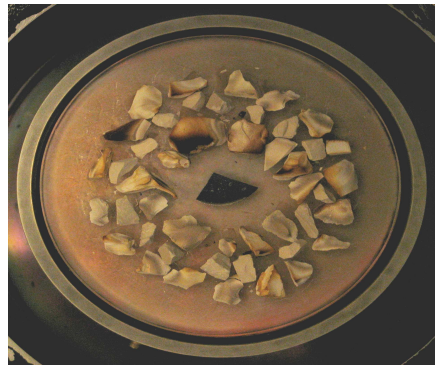
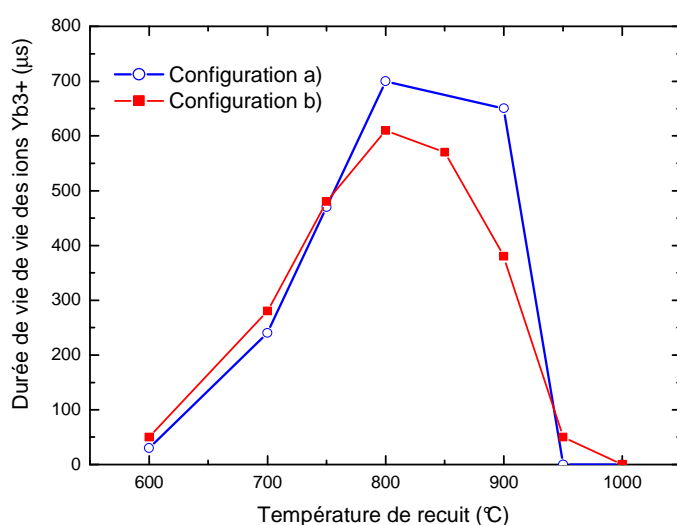


Figure III.C.7 : Photographie de la cible sur laquelle des pièces de codopants ont été disposés

Différentes tentatives ont été réalisées afin d'augmenter la teneur en ions titane de nos guides d'ondes, nous avons fait varier la quantité de morceaux d'oxyde de titane répartis sur la cible et changé les atmosphères de dépôt.

Deux configurations ont été utilisées, les deux mettent en jeu deux anneaux de morceaux d'oxyde d'ytterbium et un morceau de germanium au centre de la cible. La première configuration est composée d'un seul anneau d'oxyde de titane alors que la seconde est composée de deux anneaux, elle correspond aux résultats qui ont été exposés jusqu'à présent.

Sur la figure III.C.8 la durée de vie des ions ytterbium trivalents en fonction de la température de recuit est représentée pour les deux configurations.



Configuration	a	b
Yb_2O_3 (% wt)	9.8	8.1
GeO_2 (% wt)	6.7	7
TiO_2 (% wt)	1.5	2.2

Figure III.C.8 : Durée de vie des ions Yb^{3+} en fonction de la température de recuit pour un temps de 2 heures (configuration a) 1 anneau de TiO_2 , b) 2 anneaux) (Concentrations relatives mesurées par EDX)

L'utilisation d'un seul anneau de titane conduit à une valeur de durée de vie optimale de 700µs, pour un recuit de 2heures à 800°C sous une atmosphère composée de N_2 et de O_2 . Cette valeur est plus importante que celle mesurée sur les couches ayant été déposées en utilisant deux anneaux de titane (610µs). L'ajout de titane entraîne donc une diminution du temps de vie des ions ytterbium trivalents.

Les mesures EDX montrent que l'ajout de pièces de titane sur la cible permet d'augmenter la proportion d'ions titane déposés, ce qui conduit à augmenter l'indice de réfraction de la couche.

D'autres configurations de dispositions des morceaux de codopants sur la cible ont été réalisées, il semblerait cependant que la concentration en ions titane sature.

C.2.2. Ajout d'Aluminium

Le co-dopage avec de l'aluminium a également été exploré. Le dépôt a toujours lieu dans les mêmes conditions, pendant 30h, à température ambiante, avec une atmosphère composée à 20% d'oxygène.

Il est difficile de faire varier seulement la quantité d'un type d'ion puisque suivant la disposition ainsi que la nature des pièces de co-dopants disposées sur la cible les rendements de pulvérisation vont différer. Par exemple le fait de mettre de l'aluminium peut favoriser l'incorporation d'ions ytterbium ou germanium.

Une fois de plus les concentrations en poids ont été mesurées par EDX, elles correspondent à des valeurs relatives (tab. III.C.1).

Les guides d'ondes plans correspondant aux configurations 1 et 2, admettent respectivement des indices à 632.8 nm de 1.515 et 1.612. Ils ont été mesurés après un recuit de 2 heures sous N_2 à 800°C (fig. III.C.9).

Configuration	1	2
Yb_2O_3 (% wt)	7.3	16
GeO_2 (% wt)	3.6	15.6
TiO_2 (% wt)	2	5.6
Al_2O_3 (% wt)	0.15	2.2

Tableau III.C.1 : Composition de deux guides (mesures EDX)

La configuration 2 qui présente une teneur plus importante en aluminium et en titane, a conduit à une valeur d'indice de 1.612, alors que la couche de la configuration 1 admet un indice de 1.515 (fig. III.C.9). Il semblerait que l'aluminium permette d'obtenir une variation d'indice plus élevée. On peut de plus observer que l'aluminium semble favoriser l'incorporation de germanium, d'ytterbium et de titane (tab. III.C.1). Néanmoins, l'ajout d'aluminium réduit les vitesses de pulvérisation, puisque dans les mêmes conditions de

fabrication, la couche correspondant à la configuration 2 ($1.69\mu\text{m}$), a une épaisseur relativement plus faible que celle de la configuration 1 ($2.27\mu\text{m}$).

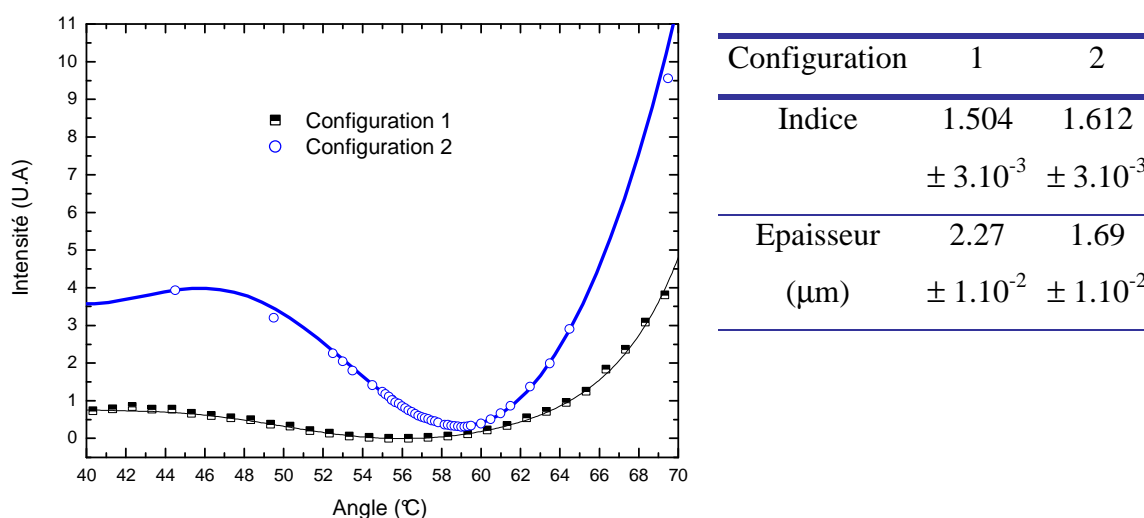


Figure III.C.9 : Détermination à l'aide de la méthode de Brewster de l'indice et de l'épaisseur des couches.

Afin d'étudier les propriétés spectroscopiques des ions ytterbium dans les deux configurations des mesures de durée de vie en fonction du temps et de la température de recuit ont été réalisées. Les recuits ont été effectués sous une atmosphère de N_2 pendant 1 heure et 30 minutes. Les résultats sont reportés sur la figure III.C.10.

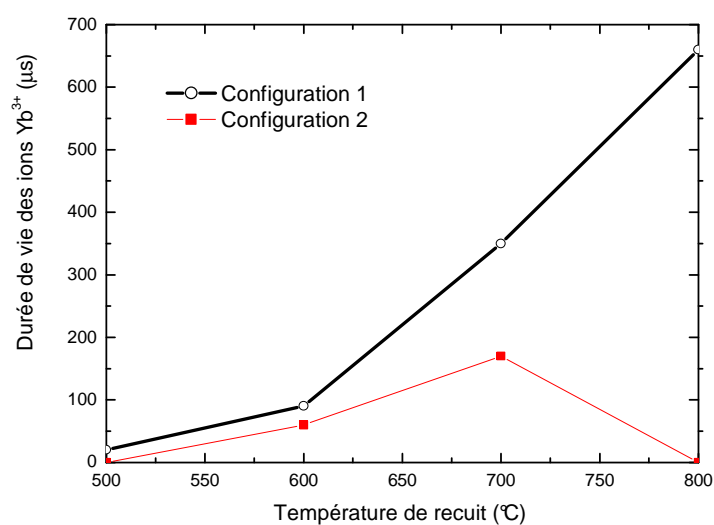


Figure III.C.10 : Durée de vie en fonction de la température des recuits

La couche de configuration 2 qui présente un indice élevé, conduit à des durées de vie de l'ytterbium trivalent très faibles. Ces guides plans semblent intégrer un nombre de défauts trop important. Les couches associées à la configuration 1 mènent à des durées de vie proches de celles mesurées sur les précédents guides plans non dopés aluminium.

C.2.3. Comparaison guides d'ondes $\text{SiO}_2 : \text{Yb, Ge, Ti}$ et $\text{SiO}_2 : \text{Yb, Ge, Ti, Al}$

Les caractéristiques des couches de $\text{SiO}_2 : \text{Yb, Ge, Ti}$ ainsi que de $\text{SiO}_2 : \text{Yb, Ge, Ti, Al}$ (configuration 1), sont présentées dans le tableau III.C.2.

	$\text{SiO}_2 : \text{Yb, Ge, Ti}$	$\text{SiO}_2 : \text{Yb, Ge, Ti, Al}$
	Concentrations	Concentrations
	relatives	relatives
	% en poids	% en poids
Yb_2O_3	8.1	7.3
GeO_2 (% wt)	7	3.6
TiO_2 (% wt)	2.2	2
Al_2O_3 (% wt)	-	0.15
Indice à 632.5 nm	1.490 ± 5.10^{-3}	1.504 ± 3.10^{-3}
ON	0.21	0.29
épaisseur	2.95 ± 1.10^{-2}	2.27 ± 1.10^{-2}
Durée de vie optimisée des ions Yb^{3+} (μs)	600 ± 20	660 ± 20

Tableau III.C.2 : Les caractéristiques des couches de $\text{SiO}_2 : \text{Yb, Ge, Ti}$ et de $\text{SiO}_2 : \text{Yb, Ge, Ti, Al}$

L'ajout d'aluminium permet d'augmenter légèrement l'indice du matériau et conduit à une meilleure durée de vie effective de l'ion ytterbium trivalent. Les rendements de pulvérisation semblent cependant plus faibles lorsque l'on insère de l'aluminium, puisque le nombre d'ions ytterbium est moins important. La cinétique de pulvérisation est de plus ralentie.

Au cours cette étude, nous avons cependant réussi à fabriquer des guides d'ondes dopés ytterbium, germanium et titane. Sachant que chacun de ces ions a un rendement de pulvérisation différent, il est donc difficile de contrôler les teneurs en ions des guides. Les bancs de caractérisation optiques, mesures d'indice, de fluorescence, de transmission, de pertes, de modes de propagation ont été mis au point au cours de cette étude.

Les concentrations, les durées de vie des ions ainsi que les épaisseurs sont en accord avec nos exigences. Les guides sont de plus photosensibles, ce qui permettra la réalisation de miroirs de Bragg. Les ouvertures numériques sont toutefois faibles et les tentatives d'augmentation de ces valeurs se sont avérées infructueuses.

D. L'implantation ionique du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$

D.1. Introduction

L'implantation ionique combine différents avantages, elle ne nécessite en effet aucune attention particulière concernant la température de dépôt. Elle peut être réalisée sur des matériaux purs aussi bien que sur des matériaux dopés. Elle permet de plus de s'affranchir des étapes de gravure [Moretti2003].

Il a été démontré que cette méthode n'était pas destructive puisqu'elle n'altérerait pas les propriétés optiques et non linéaires des matériaux [Bindner1998]. Deux types d'implantations sont possibles pour obtenir des guides d'ondes lasers ; on peut implanter directement un matériau vierge avec des ions terres rares, exemple avec le cas du LiNbO_3 implanté avec des ions erbium [Fleuster1994] [Mignotte1996] ou alors implanter des ions H^+ ou He^+ dans un matériau déjà dopé avec des centres lasers, exemple avec le YAG, le YAP et le LiNbO_3 tous trois dopés Nd [Chandler1991] et le YAG dopé Er [Szachowicz2006].

Afin d'obtenir des rendements lasers compétitifs, des concentrations élevées en terres rares (TR) sont généralement requises. L'implantation de TR dans des matériaux non dopés, ne permet malheureusement, pas d'obtenir ces taux de dopages élevés, nous avons donc par conséquent, dans le cadre de cette étude, décidé d'implanter des ions He^+ et H^+ dans du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$. L'implantation d'hélium engendre une variation d'indice plus importante que l'hydrogène, cependant les barrières créées sont moins larges.

Cette méthode de fabrication de guides d'ondes a déjà fait ses preuves pour une grande quantité de matériaux qui se trouvent être en majeure partie des oxydes. On peut citer le LiNbO_3 , ainsi que le silicium implantés erbium. Le premier matériau a été longuement étudié pour ces propriétés non linéaires favorisées en guides d'ondes, alors que le second a été étudié pour des applications en optique intégrée [Mignotte1996]. D'autres études ont été menées sur des oxydes implantés He^+ et H^+ , exemple avec le KTiOPO_4 , et le $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [Bindler1998].

Cette technique a aussi permis l'obtention de guides d'ondes lasers. Une étude datant de 1992, relate les premiers résultats sur des guides d'ondes de $\text{GGG}:\text{Nd}$, obtenus par implantation He^+ [Field1992]. Plus récemment, une seconde étude réalisée par E. Flores-Romero et al. a conduit à l'obtention de l'effet laser à partir de guides d'ondes $\text{YAG}:\text{Nd}$ implantés par H^+ [Flores-Romero2004].

Concernant le choix du matériau, nous avons décidé de réaliser des guides d'ondes dans la matrice de CaF_2 dopée ytterbium. Elle possède une bonne conductivité thermique, proche de celle du YAG [Petit2005] (Chapitre II, partie C.1.1) et présente comme nous l'avons vu dans le chapitre II, des larges bandes d'absorption et d'émission favorables pour le pompage diode et la réalisation de sources accordables et à impulsions brèves (chapitre II, partie G) [Lucca2004] [Debourg2004].

D.2. Méthode de fabrication des guides d'ondes

L'implantation ionique consiste à irradier de façon homogène la surface d'un cristal avec des ions légers d' He^+ ou d' H^+ de fortes énergies (0.3-2MeV). A l'aide d'un accélérateur de Van de Graff (0.3-2MeV), les ions légers et chargés vont être accélérés et pénétrer dans la matière à des profondeurs allant de 5 à 25 μm respectivement pour l' H^+ et l' He^+ [Moretti2003]. Lors de leur pénétration dans la matière, les ions perdent de l'énergie par collisions avec les noyaux et les électrons du réseau cristallin et créent ainsi des défauts nucléaires et électroniques. Ceux sont les défauts nucléaires qui en modifiant la composition chimique du matériaux vont permettre la création de barrières d'indices permettant le guidage de la lumière.

Les guides plans sont obtenus à l'aide d'une irradiation homogène de la surface du cristal. Les guides canaux quant à eux, sont fabriqués à l'aide de la méthode présentée sur la figure III.D.1.

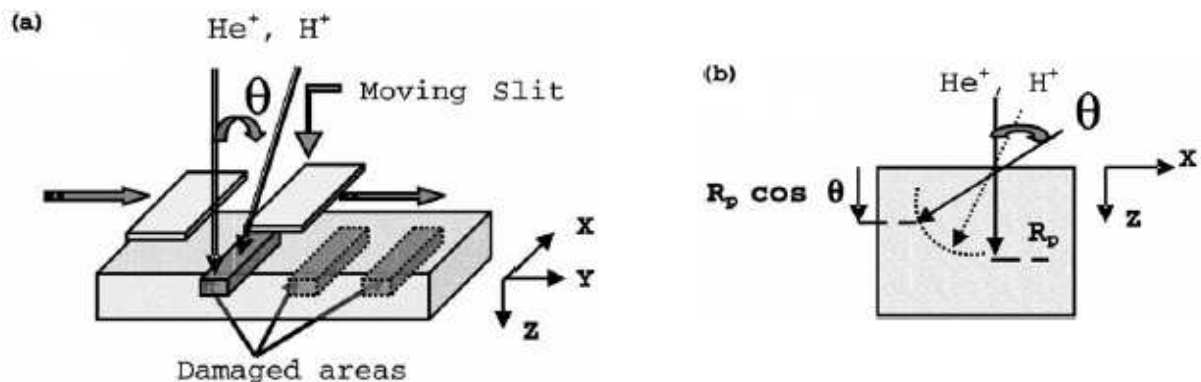


Figure III.D.1 : Principe de fabrication des guides canaux [Moretti2003]

Une fente se déplace au-dessus de la partie à implanter et en faisant varier les énergies ainsi que les angles d'irradiation, la profondeur de pénétration des ions implantés va être contrôlée et permettre via la superposition de barrières d'indices, la formation de guides canaux (fig. III.D.1).

D.3. Premiers essais de fabrication de guides de $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$ implantés H^+

Avant de commencer l'implantation, il faut au préalable estimer les doses ainsi que les énergies à utiliser. Pour cela, nous nous sommes servis du calcul SRIM [Ziegler1985].

Ce code de calcul, réalisé par Ziegler et al. permet à l'aide d'un calcul Monté Carlo de quantifier les processus d'ionisation et nucléaires lors de la collision d'ions énergétiques avec des solides. Il est basé sur un modèle statistique et prend en compte seulement la densité du matériau ainsi que la proportion et la masse des ions qui le composent.

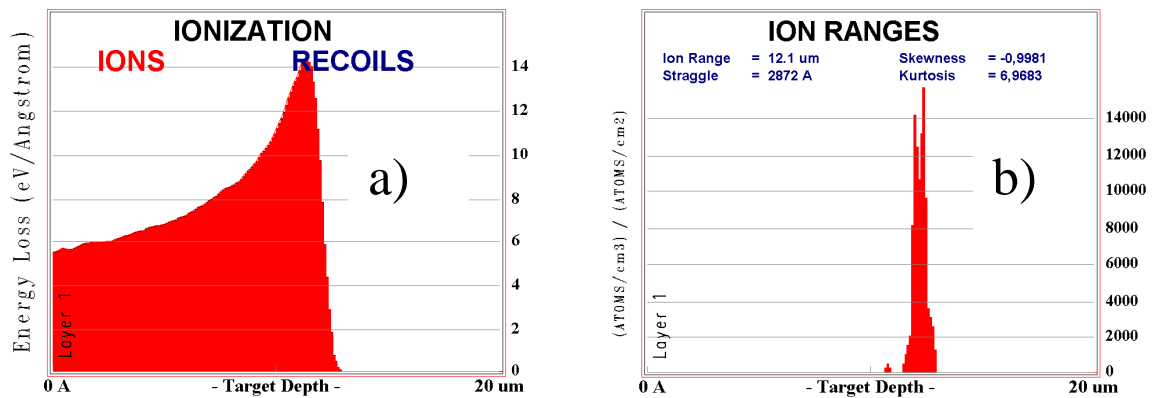


Figure III.D.2 : Exemple de dommages dus à l'ionisation (a) et aux processus nucléaires (b) (1MeV, H^+)

Les figures III.D.2 a) et b), présentent un exemple de calcul SRIM réalisé en considérant des ions H^+ d'énergie 1 MeV implantés dans du CaF_2 . La figure a) correspond au profil de perte d'énergie par les processus ionisants en fonction de la profondeur de pénétration du faisceau d'hydrogène dans la cible. La figure b) montre le profil des pertes par les processus élastiques (collisions et déplacements atomiques), qui est très proche de celui des ions implantés. C'est ce processus qui est à l'origine du changement d'indice de réfraction.

Il est à noter que généralement le profil d'indice, pour des variations d'indice induites négatives, a une forme voisine de celui de l'endommagement nucléaire. Les processus ioniques vont entraîner la création d'endommagements responsables des pertes par diffusion qui pourront être améliorés à l'aide de traitements thermiques.

Dans le cas de la matrice de CaF_2 , les processus d'ionisation correspondent à 99.8% de la dose alors que les processus nucléaires ne correspondent qu'à 0.2% de la dose.

Les paramètres d'implantation utilisés pour fabriquer les premiers guides d'ondes sont récapitulés dans le tableau III.D.1.

Guides	Concentration en Yb^{3+} (10^{20} cm^{-3})	Angle ($^\circ$)	Energie (MeV)	Dose ($10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$)
plan (α)	13.7	10	1	2
		10	0.95	2
canal (β)	13.7	10	1	1
		10	0.95	1
		45	1	0.5
		55	1	0.8
		65	1	0.8
		70	1	1
		77	1	1
plan (γ)	31.2	10	1	1
		10	1.05	1

Tableau III.D.1 : Paramètres d'implantation

Les expériences ont été menées en implantant des cristaux de concentrations atomiques en ions Yb^{3+} de 5.6 ($13.7 \cdot 10^{20} \text{ ions cm}^{-3}$) et 12.7% ($31.2 \cdot 10^{20} \text{ ions cm}^{-3}$). L'angle d'implantation minimal est d'une dizaine de degrés pour éviter les phénomènes de canalisation des ions incidents dans les cristaux. Pour chaque guide plan, deux implantations avec des énergies différentes ont été réalisées afin d'obtenir des barrières d'indice plus larges. Ainsi suite à deux irradiations de 0.95 et de 1 MeV, deux barrières d'indice avec un domaine de recouvrement, sont créées.

D'après les calculs SRIM, elles sont centrées à 11.5 et 12 μm de profondeur et présentent une largeur totale de l'ordre de 2 μm . Les trois cristaux implantés avec des protons ont subi ainsi deux irradiations homogènes sur toutes leur surface. Le cristal γ a été implanté sur toute sa surface avec des énergies plus élevées que celles employées pour les autres cristaux mais avec des doses plus faibles. De cette manière, les guides plans vont se situer plus loin de la surface avec deux barrières à 12 et 13 μm . Les défauts apportés au matériaux ainsi que les variations d'indices vont cependant être moins importants.

Les différents angles d'irradiation utilisés sur le cristal β , conduisent à des barrières d'indices allant de la surface des échantillons à environ 12 μm de profondeur. A l'aide de fentes (fig. III.D.1), deux zones de ce cristal espacées de 20 μm , ont ainsi été implantées sur environ 12 μm de profondeur et 20 μm de largeur.

D.4. Premières caractérisations optiques des guides de $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$ implantés H^+

D.4.1. Observation du guidage en champ proche

Afin de s'assurer de la formation de barrières d'indices, des mesures optiques ont été effectuées (fig. III.D.3).

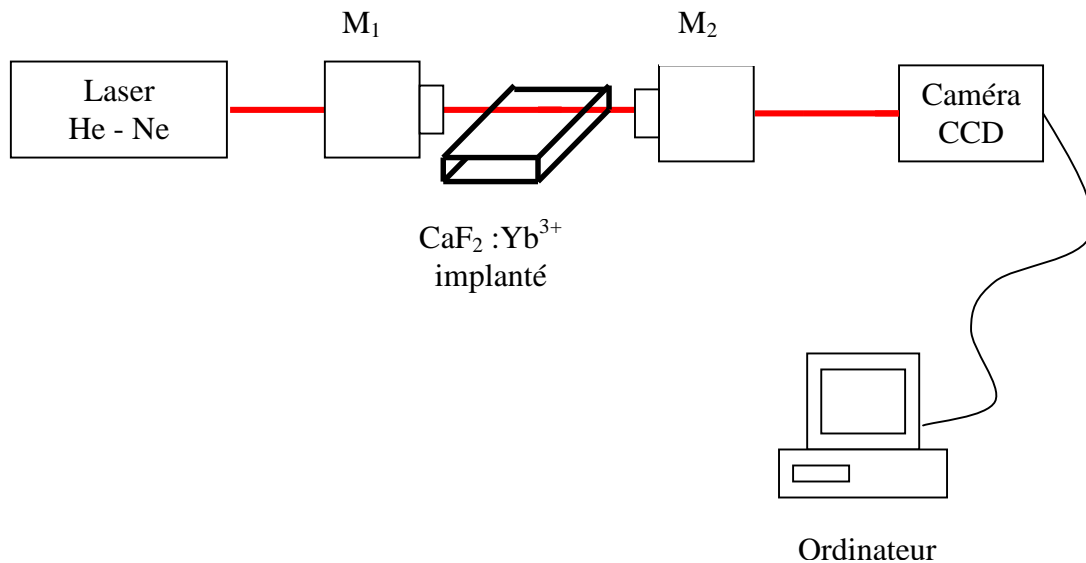


Figure III.D.3 : Dispositif utilisé pour la mesure des modes

Le dispositif de mesure est composé d'un laser He-Ne, ainsi que de deux objectifs de microscope. Le premier objectif (M_1) servant pour l'injection a un grandissement de 20 ainsi qu'une ouverture numérique de 0.45. Le second objectif (M_2), servant à imager la sortie du guide présente un grandissement de 40 et une ouverture numérique de 0.65.

Pour pouvoir au mieux injecter dans nos guides, des butées micrométriques sont utilisées. Elles permettent un contrôle suivant x, y et z ainsi qu'un contrôle angulaire de la position de l'objectif de microscope d'entrée, un contrôle suivant x et y quant à la position de l'échantillon étudié, et un contrôle suivant x, y et z de la position de l'objectif de microscope de sortie.

Nous avons observé le guidage pour les trois cristaux implantés hydrogène (fig. III.D.4). Cela signifie que les protons implantés dans le matériau ont permis d'engendrer une barrière d'indice. Sur la figure III.D.4 a), nous avons reporté l'image du mode guidé dans le cristal α (tab. III.D.1). On peut y observer un mode intense de l'ordre de $10\mu\text{m}$ d'épaisseur correspondant à la propagation dans le guide plan.

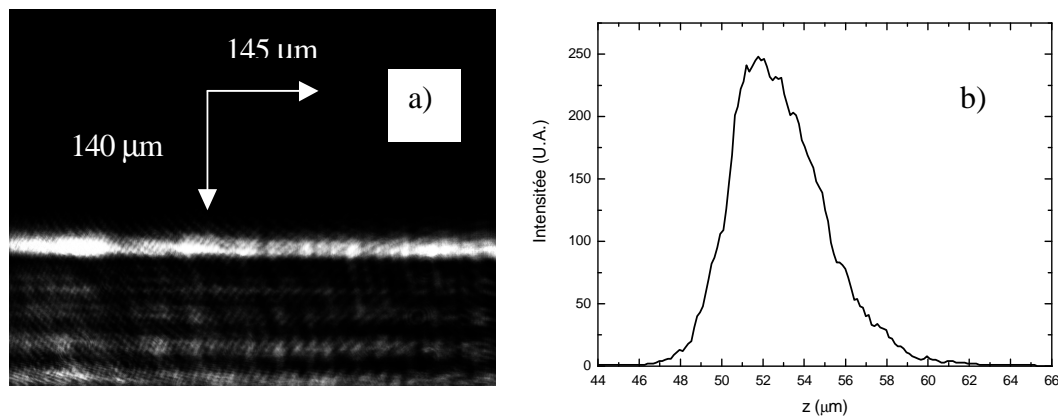


Figure III.D.4 : Mesure de modes réalisée sur le guide plan α

a) image et b) coupe perpendiculaire à l'axe de propagation du mode guidé

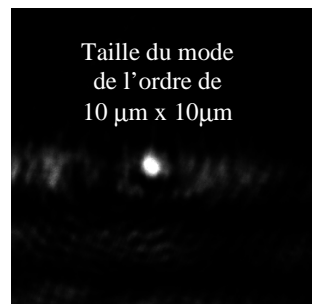


Figure III.D.5 : Mesure de mode réalisée sur le guide canal β

La figure III.D.5, présente les résultats de guidage du guide canal. Le mode observé est peu intense, ce qui signifie que nos échantillons ont des fortes pertes de diffusion. Il est à noter que nos échantillons présentent tout de même des longueurs importantes avoisinant le centimètre.

D.4.2. Mesures spectroscopiques

Des mesures d'absorption, de transmission et de fluorescence à température ambiante ont été menées afin de pouvoir observer les dommages créés par l'implantation sur les propriétés spectroscopiques de l'ytterbium dans le CaF_2 .

Les mesures de fluorescence en injection sont difficilement réalisables sur les guides implantés. Le substrat étant dopé de la même façon que la partie guidante, il est difficile de pouvoir discerner les différentes contributions. Afin de réellement quantifier l'absorption ainsi que l'émission de nos guides d'onde, nous ne pouvons utiliser le dispositif précédent (fig. III.B.7), nous avons alors agi à l'aide du dispositif présenté sur la figure III.D.6.

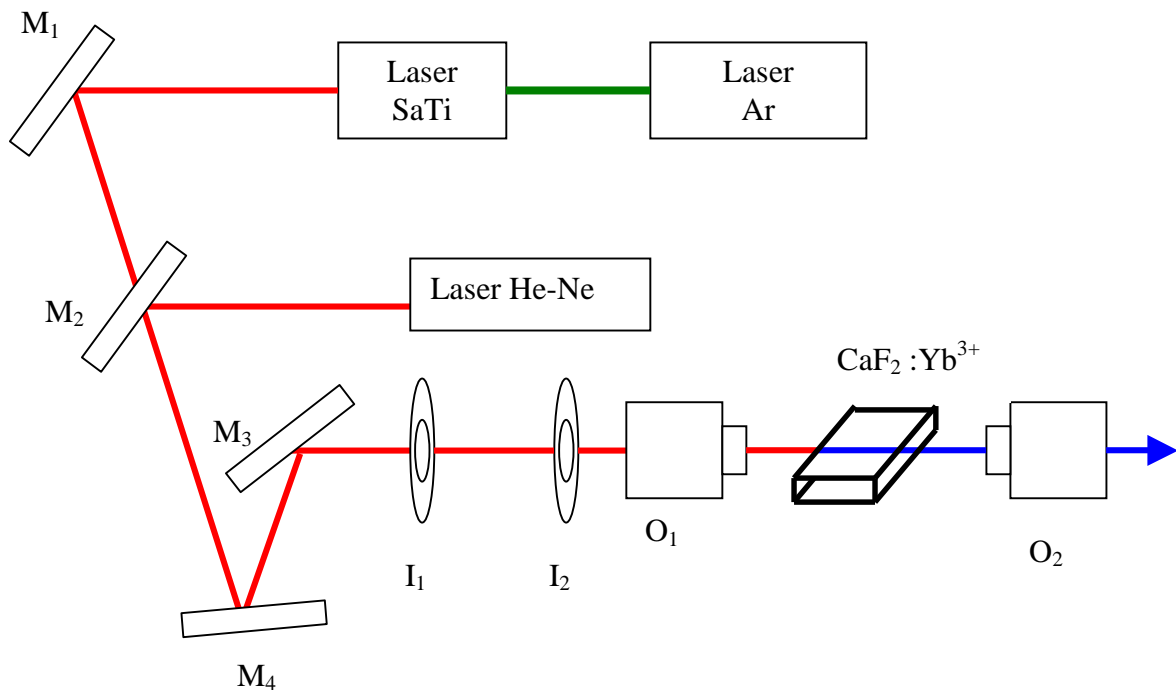


Figure III.D.6 : Mesures spectroscopiques

Il est composé de 4 miroirs M_i ($i=1, \dots, 4$), de deux iris I_j ($j=1, 2$), de deux objectifs de microscope O_j ($j=1, 2$). Le miroir M_2 est positionné sur une monture flip, permettant de

travailler tantôt avec le laser He-Ne tantôt avec le Sa :Ti. La détection qui est réalisée à la sortie de l'objectif de microscope est à la fois effectuée à l'aide d'une caméra CCD, et d'un monochromateur, couplé à une chaîne d'acquisition (fig. III.B.7). L'injection est réalisée en se servant des objectifs de microscopes précédemment utilisés lors de la mesure des modes de propagation (fig. III.D.3).

A l'aide du laser He-Ne, la partie guidée est imagée sur l'entrée du monochromateur. Au préalable, les modes de substrat ont été filtrés à l'aide d'une feuille de clinquant dépolie. Lorsque la collecte du signal est optimisée, le faisceau He-Ne est remplacé par le faisceau du laser Sa :Ti. Les modes des deux lasers ont des tailles différentes, par conséquent, afin de s'assurer que le faisceau du Sa :Ti soit injecté de la même façon que le faisceau He-Ne, deux iris sont utilisés permettant de filtrer spatialement les deux faisceaux.

❖ Mesures de fluorescence

Les courbes de la figure III.D.7, correspondent à la fluorescence guidée. Les spectres obtenus ont une structure déformée à cause des processus de réabsorption.

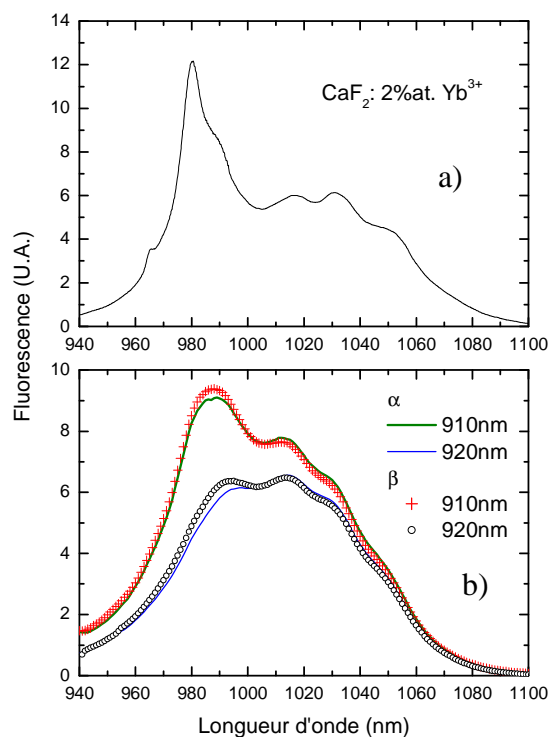


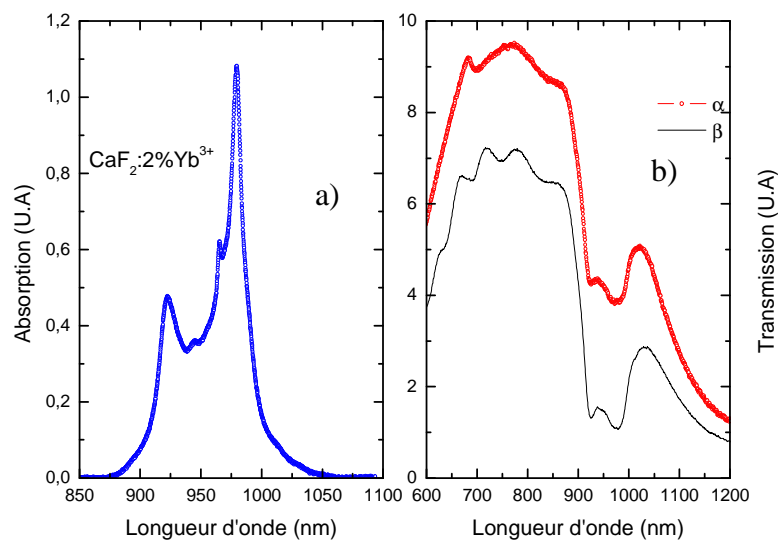
Figure III.D.7 : Spectres de fluorescence à température ambiante
a) cristal non implanté, b) cristaux implantés

On peut constater que lorsque le pompage est effectué à 910 ou 920nm, la structure des spectres diffère. Cela s'explique par les différences de sections efficaces d'absorption qui sont moins importantes à 910nm qu'à 920nm. Le pompage à 920nm est moins homogène et on souffre ainsi plus de la réabsorption.

Bien que les spectres mesurés soient déformés par ces processus, on peut constater qu'ils admettent une structure identique à celle des cristaux non implantés.

❖ Mesures de transmission

Des mesures de transmission en injection ont été réalisées à partir du montage présenté sur la figure III.D.6. Nous avons substitué le miroir M_3 par une lampe Oriol équipée d'une ampoule halogène Philips 7023 12V/100W couplée à une alimentation Oriol 68830. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure III.D.8.



**Figure III.D.8 : Spectres de transmission obtenus à température ambiante
(a)spectre d'absorption d'un cristal non implanté, b) spectres de transmission en
injection de cristaux implantés)**

Les spectres de transmission se trouvent déformés par les caractéristiques des modes qui varient en fonction de la longueur d'onde. Les spectres de transmission laissent apparaître cependant une structure centrée autour de 980nm. Par analogie avec le spectre d'absorption

obtenu sur un cristal non implanté, cette bande est associée aux contributions des ions ytterbium trivalents.

On constate ainsi que les ions ytterbium trivalents dans les guides implantés ont gardé des propriétés que l'on peut supposer proches de celles détenues dans les cristaux massifs. La technique d'implantation ne semble donc pas altérer les caractéristiques spectroscopiques des ions terres rares.

Au cours de nos mesures nous avons réalisé des spectres d'absorption sans injection à l'aide du Perkin Elmer Lambda 9. Les résultats obtenus autour de 300nm sont présentés sur la figure III.D.9.

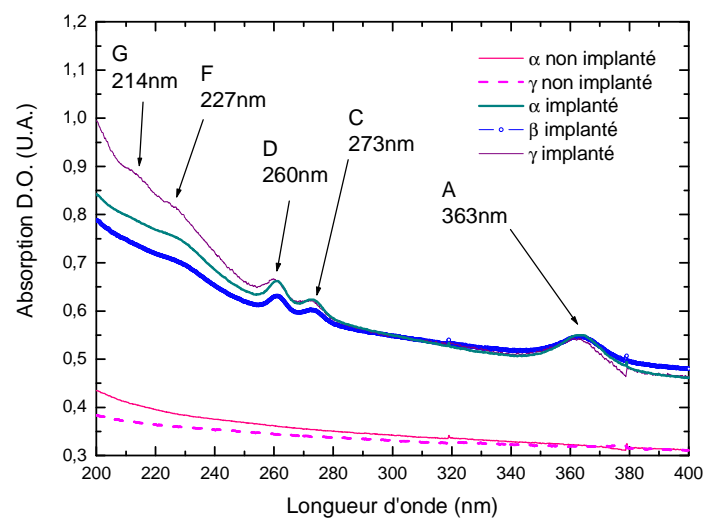


Figure III.D.9 : Spectres d'absorption des guides d'onde obtenus par implantation de protons

Les échantillons implantés conduisent à des spectres plus bruités ce qui peut s'expliquer par des phénomènes de diffusion induits par l'implantation. Ils font apparaître des bandes A, C, D, F, G, localisées respectivement à 363, 273, 260, 227 et 214nm (figure III.D.9). Une récente étude, réalisée par S.M. Kaczmarek et al. [Kaczmarek2005], et portant sur l'irradiation de cristaux dopés ytterbium trivalents par des rayons γ , nous a permis d'associer les bandes A, C, D et F à un même centre optique, correspondant aux ions Yb^{2+} isolés. Cette assignation a été confirmée à l'aide d'une seconde étude spectroscopique réalisée par L. Su et al. [Su2005]. Quant à la raie G, après avoir observé que son intensité dépendait

des conditions de croissances des cristaux, S.M. Kaczmarek et al. [Kaczmarek2005] l'ont supposé associée à un ion Yb^{2+} accompagné d'une impureté, comme une lacune, du Na^+ , de l' O^{2+} , ou de l' OH^- .

Au cours du chapitre I, l'étude spectroscopique du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ nous a pas permis d'observer la présence d'impuretés comme l'oxygène ou le sodium. Cette étude a été réalisée partant des possibles impuretés venant au voisinage d'un ion ytterbium trivalent, par exemple pour des paires ytterbium trivalents - hydrogène [McLaughlan1965], ytterbium – oxygène [Baker1975] [Falin2003], ytterbium-sodium [Su2005]. Il se peut que nos échantillons implantés présentent des impuretés proches d'ions ytterbium divalents admettant des sections efficaces d'absorption bien plus importantes que celles des ions ytterbium trivalents proches d'impuretés. Ceci conforterait l'attribution faite par S.M. Kaczmarek et al., concernant la bande G. De plus, il n'est pas exclu que cette bande soit associée à des ytterbium trivalents ou divalents proches d'un ou de plusieurs ions hydrogène implantés.

A partir du montage de la figure III.D.5, nous avons effectué des mesures de transmission en guidage autour de 360nm. Les spectres ainsi obtenus (fig. III.D.10), ne laissent entrevoir cependant aucune contribution des ions ytterbium divalents.

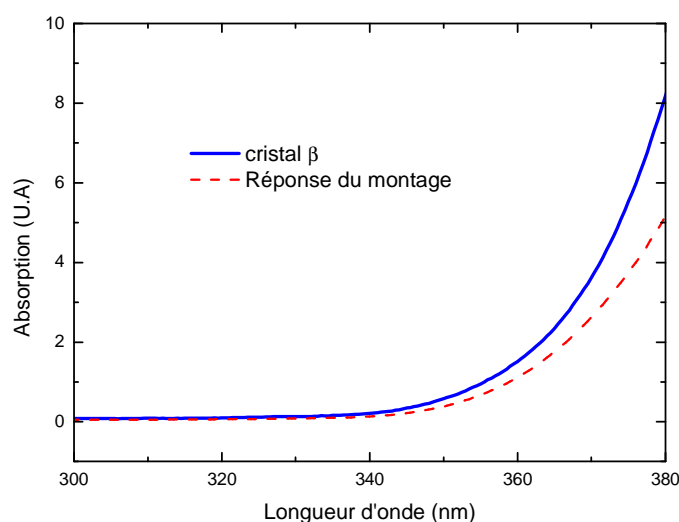


Figure III.D.10 : Spectres de transmission « guidée » du cristal β

De part les résultats apportés sur les spectres de transmission et d'absorption, il semblerait qu'il y ait présence d'ions ytterbium divalents au niveau de la barrière d'indice. Le

changement de valence n'a pas été observé dans la partie guidante. Par conséquent, l'implantation ionique ne tendrait pas à diminuer le gain potentiel de nos cristaux.

Cette étude est préliminaire mais elle a permis de mettre en évidence la possibilité d'obtenir des guides par implantation de protons dans de la fluorine dopée ytterbium.

D.5. Discussion

Pour la première fois des guides d'onde plans et canaux ont pu être conçus dans le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ par implantation d' H^+ . De nombreuses études d'implantation ont été menées sur des oxydes, cependant très peu d'entre eux, permettent par implantation d' H^+ d'obtenir des barrières d'indices suffisantes pour obtenir guidage.

Le fait de pouvoir dans notre cas, obtenir le guidage à partir d'implantation de protons présente un certain nombre d'intérêts. L'utilisation d'hydrogène, par comparaison avec l'utilisation d'hélium permet l'obtention de barrières d'indices plus profondes, ce qui est particulièrement appréciable si l'on souhaite travailler dans l'infrarouge [Moretti2003]. En effet, la taille des modes de propagation étant fonction de la longueur d'onde, il faut pour obtenir une propagation dans l'infrarouge, avoir des guides de tailles élevées. Si le guide est trop petit, il va y avoir un mauvais recouvrement entre la partie guidante et le mode, ce qui va favoriser les pertes.

Concernant le guide canal, on peut voir qu'à l'aide de deux barrières d'indices, on a pu obtenir un seul guide, ce qui permet de conclure que les processus induit lors de l'implantation dans le cas du CaF_2 , conduisent à une réduction de la valeur de l'indice de réfraction.

E. Conclusion

L'objectif de ce travail est l'étude d'une source permettant le pompage des amplificateurs télécoms. La source doit émettre à 980nm avec un faisceau laser monomode spatialement et un waist de quelques microns. Cette étude est l'amorce d'un travail qui conduira à l'obtention d'un système laser en optique planaire pouvant conduire à un transfert de technologie.

Actuellement trois types de sources ont conduit à cette émission laser, les matériaux massifs ainsi que les fibres tous deux dopés Yb³⁺ et les semi-conducteurs. L'état de l'art nous a cependant permis de constater qu'à cette longueur d'onde pour des faibles valeurs de M², les puissances délivrées par les semi-conducteurs sont inférieures au watt. Bien que les fibres optiques permettent actuellement d'obtenir des puissances supérieures à 3W avec des modes lasers quasiment limités par la diffraction, nous avons décidé de travailler en optique guidée planaire. Ces structures permettent la réalisation de systèmes lasers qui grâce à leurs compacités pourraient concurrencer les fibres optiques actuelles.

Nous avons pu constater que les paramètres optogéométriques d'une source laser compacte en optique guidée dépendaient fortement, des caractéristiques de la diode laser de pompe.

Cette étude a donc débuté par des calculs effectués afin de déterminer la différence d'indice nécessaire pour coupler le plus efficacement possible le faisceau de pompe issu de notre diode laser. Ainsi pour coupler la quasi totalité de la puissance de pompe dans nos guides, nous avons vu qu'il faut une ouverture numérique de 0.56, soit un $\Delta n = 0.1$. Pour pouvoir être facilement réalisable, on a considéré que la distance entre l'élément émetteur de la diode laser et le guide d'onde ne devait pas être inférieure au micron, ce qui conduit à des épaisseurs de guide de l'ordre de 2 à 3 μm . Les simulations, réalisées notamment avec une BPM (Beam Propagation Method) nous ont permis de montrer qu'avec une différence d'indice de $\Delta n = 0.1$, un adaptateur de mode permet de coupler l'essentiel de la puissance et ne présente pas de pertes significatives pour une longueur de l'ordre de 1cm.

Après avoir déterminé les caractéristiques optiques et géométriques des guides d'ondes conduisant à la réalisation d'un laser compacte en optique planaire pompé diode, deux voies d'exploration ont été menées. Nous avons réalisé des couches de SiO₂ :Yb, Ti, Ge

par pulvérisation magnétron réactive puis des guides de CaF₂:Yb³⁺ par implantation de protons.

❖ *Le projet MALAGO*

Au cours de cette étude d'élaboration de guides d'ondes pour des applications lasers à 980nm, nous nous sommes heurtés à un grand nombre de difficultés. La fabrication des guides par pulvérisation magnétron réactive s'est avérée fastidieuse. Un grand nombre de paramètres se doit d'être ajusté, ce qui peut nécessiter un temps important.

Notre modèle laser quasi trois niveaux théorique, nous a permis d'observer que les concentrations ainsi que les durées de vie effectives des ions ytterbium étaient optimales pour réaliser des guides d'ondes lasers. Les ouvertures numériques sont cependant faibles, elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur des fibres double gaine.

Les guides sont caractérisés par de fortes pertes de propagations, qui réduisent de façon significative les rendements lasers attendus. Afin de remédier à ce problème, de nouvelles voies d'exploration sont en cours. Nous avons mis en cause la qualité des substrats utilisés qui pourraient entraîner des pertes par diffusion à la surface des guides.

La première phase du projet MALAGO consistait à définir, à l'aide d'outils de modélisation, les paramètres optogéométriques des guides d'ondes et de fabriquer des couches multicomposants. Afin de mener à terme ce projet, de grands efforts devront être portés.

D'ici la fin du projet MALAGO dans le courant de l'année 2007, le principal effort portera sur l'adjonction d'éléments conduisant à augmenter l'indice de réfraction de la couche tout en gardant des propriétés spectroscopiques convenables (en particulier une bonne durée de vie de l'Yb³⁺). Un effort est porté actuellement sur optimisation du procédé de gravure pour diminuer la part des pertes de propagation inhérentes aux imperfections des flans des guides et à la mauvaise définition des motifs présents sur le masque de photolithographie. Lorsque les couches présenteront les conditions adéquates au bon fonctionnement laser, des mesures de performances en terme de gain (amplification sur un passage) sont prévues. Les premiers essais lasers seront alors réalisés avec des miroirs diélectriques disposés sur les

facettes entrées et sortie du guide. L'étude de la photosensibilisation des verres sera aussi un point important pour réaliser des miroirs de Bragg et donc un prototype intégré compétitif.

❖ *L'implantation ionique*

Les guides de CaF₂:Yb³⁺ obtenus par implantation ionique ont permis d'observer le guidage aussi bien dans les guides plans que dans le guide canal. Les modes en sortie sont peu intenses, il y a par conséquent de fortes pertes. Il faudrait les quantifier et réaliser une étude de recuit afin d'améliorer les performances de guidage.

Au cours de cette étude, nous avons pu observer l'aspect quasi-non destructif de cette méthode sur les propriétés spectroscopiques des ions ytterbium.

Certains ions ytterbium semblent avoir changé de valence juste au niveau de la barrière d'indice, et la spectroscopie des ions ytterbium trivalents n'a pas changé. Les ions ytterbium présentent après implantation, les mêmes spectres de fluorescence, et par conséquent les mêmes sections efficaces ainsi que la même durée de vie. Nous n'avons par conséquent pas changé de façon significative l'environnement des ions TR (lacune...).

Ces travaux qui sont très préliminaires vont être poursuivis. Des mesures de pertes couplées à des mesures de recuit ont débuté. Les guides implantés semblent cependant présenter de très fortes pertes de propagation.

Références du chapitre III

[Armitage1989] J.R. Armitage, R. Wyatt, B.J. Ainslie, S.P. Craig-Ryan, « *Highly efficient 980nm operation of an Yb^{3+} -doped silica fibre laser* », Elec. Lett **25**, 298-299, (1989).

[Baker1975] J.M. Baker, E.R. Davies, « *Centres of Yb^{3+} in CaF_2 with C_{3v} symmetry:I. Crystal fields and ground state wavefunctions* », J. Phys. C:Solid State Phys. **8**, 1869-1883, (1975).

[Bell1970] R.J. Bell, P. Dean, D.C. Hibbins-Butler, « *Localization of normal modes in vitreous silica germania and beryllium fluoride* » J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 2111-2118, (1970).

[Bindler1998].P. Bindler, A. Boudrioua, P. Moretti, J.C. Loulergue, « *Refractive index behaviours of helium implanted optical planar waveguides in LiNbO_3 , KTiOPO_4 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$* », Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. B **142**, 329-337, (1998).

[Bouchier2004] A. Bouchier, G. Lucas-Leclin, F. Balembois, P. Georges, « *Spectrally Narrowed Amplified Spontaneous Emission Source at 977 nm Based on a single-Mode Ytterbium-Doped Fiber* », IEEE P. T. L. **16** (9), 2021-2023, (2004).

[Bouchier2005] A. Bouchier, G. Lucas-Leclin, P. Georges, J.M. Maillard, « *Frequency doubling of an efficient continuous wave single-mode Yb-doped fiber laser at 978 nm in a periodically-poled $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ waveguide* », Opt. Express **13** (18), 6974-6979, (2005).

[Chandler1991] P.J. Chandler, L. Zhang, P.D. Townsend, « *Ion implanted waveguides in laser host materials* », Nuclear Ins. Meth. In Phys. Res. B **59-60**, 1223-1227, (1991).

[Chausserie2006] S. Chausserie, « *Elaboration et étude de multicouches Si-SiO_2 pour des applications en optoélectronique, caractérisation et modélisation* », Thèse de doctorat de l'Université de Caen, (2006).

[Chiasera2003]] A. Chiasera, C. Tosello, E. Moser, M. Montagna, R. Belli, R.-R. Gonçalves, G.-C. Righini, S. Pelli, A. Chiappini, L. Zampedri, M. Ferrari, « $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -activated silica-titania planar waveguides for EDPWAs fabricated by rf-sputtering » J. Non-Cryst. Solids **322**, 289-294, (2003).

[Chiasera2004] A. Chiasera, M. Montagna, C. Tosello, S. Pelli, G. C. Righini, M. Ferrari, L. Zampedri, A. Monteil, P. Lazzeri, « Enhanced spectroscopic properties at 1.5 μm in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -activated silica-titania planar waveguides fabricated by rf-sputtering », Opt. Mat. **25**, 117-122, (2004).

[Dai2004] N. Dai, L. Hu, J. Yang, S. Dai and A. Lin, « Spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped silicate glasses », J. of Alloys and Compounds **363**, 1-5, (2004).

[Daran1994] E. Daran, R. Legros, A. Muñoz-Yagüe, C. Fontaine, L. E. Bausa, « Effect of growth temperature and doping concentration on the distribution of the emitting centers in $\text{CaF}_2:\text{Er}$ molecular beam epitaxial layers », J. of Appl. Phys. **75** (6), 2749-2752, (1994).

[Debourg2004] A. Lucca, G. Debourg, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembos, P. Georges, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, « High-power diode-pumped $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ femtosecond laser », opt. Lett. **29**, 2767-2769, (2004).

[DelPrado1999] A. Del Prado, I. Martil, M. Fernandez, G. Gonzalez-Diaz, « Full composition range silicon oxynitride films deposited by ECR-PECVD at room temperature », Thin Solid Films **343-344**, 437-440, (1999).

[Devine1993] R. A. B. Devine, « Ion implantation- and radiation-induced structural modifications in amorphous SiO_2 », J. of Non-Cryst. Sol. **152** (1), 50-58, 1993.

[Falin2003] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin, H. Bill, D. Lovy, « EPR and optical spectroscopy of Yb^{3+} ions in CaF_2 and SrF_2 », J. of Lum. **102-103**, 239-242, (2003).

[Field1992] S.J. Field, D.C. Hanna, A.C. Large, D.P. Shepherd, A.C. Tropper, « Ion-implanted $\text{Nd}:\text{GGG}$ channel waveguide laser », Opt. Lett. **17**, 52-54, (1992).

[Fleuster1994] M. Fleuster, Ch. Buchal, « *Rapid thermal annealing of MeV erbium implanted LiNbO_3 single crystals for optical doping* », Appl. Phys. Lett. **65**, 225-227, (1994).

[Florea1999] C. Florea, Kim A. Winick, « *Ytterbium-Doped Glass Waveguide Laser Fabricated by Ion Exchange* », J.L.T. **17** (9) , 1593-1601 (1999).

[Flores-Romero] E. Flores-Romero, G. V. Vazquez, H. Marquez, R. Rangel-Rojo, J. Rickards, R. Trejo-Luna, « *Planar waveguide lasers by proton implantation in Nd:YAG crystals* », Opt. Express **12**, 2264-2269, (2004).

[Gourbilleau2003] F. Gourbilleau, P. Choppinet, C. Dufour, M. Levalois, R. Madelon, J. Vicens, R. Rizk and M. Prassas, « *Emission of Er- and Si-doped silicate glass films obtained by magnetron co-sputtering* », Mater. Sci. Eng. B **105**, 44-47, (2003).

[Griebner2000] U. Griebner, R. Grunwald, H. Schönnagel, « *Thermally bonded Yb:YAG planar waveguide* », Opt. Com. **164**, 185–190, (1999).

[Hanna1997] R. Paschotta, D.C. Hanna, P. De Natale, G. Modugno, M. Inguscio, P. Laporta, « *Power amplifier for 1083 nm using ytterbium doped fibre* », Opt. Com. **136**, 243-246, (1997).

[Jacqueline2006] A.-S. Jacqueline, V. Petit, F. Gourbilleau, P. Camy, J.-L. Doualan, R. Moncorgé, R. Rizk, « *Fabrication and properties of Yb-doped silica glass films for laser waveguide application* », Opt. Mat. **28**, 868-872, (2006).

[Kaczmarek2005] S. M. Kaczmarek, T. Tsuboi, M. Ito, G. Boulon, G. Leniec, « *Optical study of $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ conversion in CaF_2 crystals* », J. Phys.:Condens. Matter **17**, 3771-3786, (2005).

[Kashimura1999] S. Kashimura, M.R. Islam, M. Takeuchi, A. Hongo, K. Ohira, K. Imoto, S. Kuma, « *Refractive-index-adjustment of $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ films deposited by radio frequency magnetron sputtering* », Appl. Surf. Sc. **142**, 58-62, (1999).

[Kawano2001] K. Kawano, T. Kitoh, « *Introduction to optical waveguide analysis* », Wiley, 2001.

[Kim2005] J. Kim, D.B.S. Soh, C. Codemard, S. Yoo, Y. Jeong, J. Nilsson, J.K. Sahu, « *Yb:Al-doped depressed clad hollow optical fiber laser operating at 980nm* », *CLEO/IQEC Pacific Rim Tokyo*, (2005).

[Krakowski2003] M. Krakowski, S.C. Auzanneau, F. Berlie, M. Calligaro, Y. Robert, O. Parillaud, M. Lecomte, « *1W high brightness index guided tapered laser at 980nm using Al-free actIIIe region materials* », *Elec. Lett.* **39** (15), 1122-1123, (2003).

[Kurkov2001] A.S. Kurkov, E.M. Dianov, V.M. Paramonov, O.I. Medvedkov, S.A. Vasiliev, « *Efficient Yb fiber laser at 980 nm pumped by the high-brightness semiconductor source* », *CLEO* (2001).

[Levalois2003] F. Gourbilleau, M. Levalois, C. Dufour, J. Vicens and R. Rizk, « *Room-temperature 1.54 μm photoluminescence from Er-doped Si-rich silica layers obtained by reactIIIe magnetron sputtering* », *J. Appl. Phys.* **94**, 3869-3874, (2003).

[Long2001] Z. Long and H. Hefanf, « *Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} in tetraphosphate glass* », *J. of Non-Crystalline Solids* **292**, 108-114, (2001).

[Lucca2004] A. Lucca, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, « *High-power tunable diode-pumped $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ laser* », *Opt. Lett.* **16**, 1879-1881, (2004).

[Luna-Moreno2002] D. Luna-Moreno, E. De la Rosa-Cryz, F. J. Cuevas, L. E. Regalado, P. Salas, R. Rodriguez, and V. M. Castano, « *Refractive index measurement of pure and Er^{3+} -doped $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ sol-gel film by using Brewster angle technique* », *Opt. Mat.* **19**, 275-281, (2002).

[Madasamy2003] P. Madasamy, S. Honkanen, D.F. Geraghty, N. Peyghambarian, « *Single-mode tapered waveguide laser in Er-doped glass with multimode-diode pumping* », *App. Phys. Lett.* **82** (9), 1332-1334, (2003).

[McInerney2003] J.G. McInerney, A. Mooradian, A. Lewis, A.V. Shchegrov, E.M. Strzelecka, D. Lee, J.P. Watson, M. Liebman, G.P. Carey, B.D. Cantos, W.R. Hitchens, D. Heald, « *High-power surface emitting semiconductor laser with extended vertical compound cavity* », Elec. Lett. **39**, 523-525, (2003).

[McLaughlan1965] S.D. McLaughlan, R.C. Newman, « *Paramagnetic resonance from ytterbium hydrogen pairs in calcium fluoride* », Phys. Let. **19**, 552-554, (1965).

[Meeten1997] G. H. Meeten, « *Refractive index errors in the critical-angle and the Brewster-angle methods applied to absorbing and heterogeneous materials* », Meas. Sci. Tech. **8**, 728-733, (1997).

[Mignotte1996] C. Mignotte, A. Traverse, P. Moretti, M. Monchanin, « *EXAFS studies of thermal annealing effects on the local environment of erbium implanted in LiNbO_3* », Nucl. Inst. And Meth. In Phys. Res. B **120**, 81-83, (1996).

[Michel2004] N. Michel, M. Calligaro, M. Krakowski, S. Debert, J. P. Reithmaier, A. Forchel, « *Lasers évasés guides par l'indice à 980nm, de forte brillance (1W CW, $M^2=2.9$) à boîtes quantiques en $\text{GaInAs}/(\text{Al})\text{GaAs}$* », Proceeding JNOG (Journées Nationales d'Optique Guidée), (2004).

[Michel2005] N. Michel, M. Calligaro, M. Krakowski, S. Debert, J. P. Reithmaier, A. Forchel, « *980-nm small-aperture tapered laser (1W CW, $M^2\sim 3$) and tapered arrays (>3W CW): comparison between $\text{GaInAs}/(\text{Al})\text{GaAs}$ quantum dot and quantum well structures* » Proceedings of the SPIE **5738**, 355-364, (2005).

[Mooradian2001] A. Mooradian, « *High brightness, cavity-controlled, electrically pumped surface emitting GaInAs lasers operating at 980 nm* », Proc. Int. Conf. on Opt. Fiber Commun. (OFC 2001) (USA), 2001.

[Moretti2003] P. Moretti, M-F. Joubert, S. Tascu, B. Jacquier, M. Kaczkan, M. Malinowski, J. Samecki, « *Luminescence of Nd^{3+} in proton or helium-implanted channel waveguides in $\text{Nd}:\text{YAG}$ crystals* », Opt. Mat. **24**, 315-319, (2003).

[Müller2004] M. Müller, M. Kamp, S. Deubert, J.P. Reithmaier, A. Forchel, « Coherent InGaAs/ GaAs laser arrays with laterally coupled distributed feedback gratings », *El. Lett.* **40** (2), (2004).

[Müller2006] H.R. Müller, J. Kirchhof, V. Reichel, S. Unger, « *High power fiber lasers and amplifiers* », *C.R. Phys.* **7**, 154-162, (2006).

[Negro2004] L.Dal Negro, P. Bettotti, M. Cazzanelli, D. Pacifici, L. Pavesi, « *Applicability conditions and experimental analysis of the variable stripe length method for gain measurements* », *Opt. Comm* **229**, 337-348, (2004).

[Paschotta1997] R. Paschotta, D.C. Hanna, P. De Natale, G. Modugno, M. Inguscio, P. Laporta, « *Power amplifier for 1083 nm using ytterbium doped fibre* », *Opt. Comm.* **136**, 243-246, (1997).

[Pawluczyk1990] R. Pawluczyk, « *Modified Brewster angle technique for the measurement of the refractive index of a DCG layer* », *Appl. Opt.* **29** (4), 589-592, (1990).

[Petit2005] J. Petit, P. Goldner, B. Viana, « *Laser emission with low quantum defect in Yb:CaGdAlO₄* », *Opt. Lett.* **30**, 1345-1347, (2005).

[Poumellec1996] B. Poumellec, F. Kherbouche, « *The Photorefractive Bragg Gratingd in the Fibers for Telecommunications* », *J. Phys. III* **6**, 1595-1624, (1996).

[Ramponi2002] R. Ramponi, R. Osellame, and M. Marangoni, « *Two straightforward methods for the measurement of optical losses in planar waveguides* », *Rev. of Scientific Inst.* **73** (3), 1117-1120, (2002).

[Renard2006] S. Renard, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, M. Couchaud and B. Ferrand, « *Tm³⁺:CaF₂ planar waveguides grown by liquid phase epitaxy on CaF₂ substrates showing signal enhancement at 1.92 μm* », *Opt. Mat. In press* , (2006).

- [Sebastiani2005] S. Sebastiani, G. Nunzi Conti, S. Pelli, G. C. Righini, A. Chiasera, M. Ferrari, C. Tosello, « *Characterization of a highly photorefractive RF-sputtered $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ waveguide* », Opt. Expr. **13** (5), 1696-1701, (2005).
- [Selvas2003] R. Selvas, J.K. Sahu, L.B. Fu, J.N. Jang, J. Nilsson, , A.B. Grudinin, K.H. Ylä-Jarkko, S.A. Alam, P.W. Turner, J. Moore, « *High-power, low-noise, Yb-doped, cladding-pumped, three-level fiber sources at 980nm* », Opt. Lett. **28**, 1093-1095, (2003).
- [Soh2004] D.B.S. Soh, C. Codemard, S. Wang, J. Nilsson, J.K. Sahu, F. Laurell, V. Philippov, Y. Jeong, C. Alegria, S. Baek, « *A 980 nm Yb-doped fiber MOPA source and its frequency doubling* », IEEE Phot. Tech. Lett. **16** (4), 1032- 1034, (2004).
- [Standley1972] R.D. Standley, W.M. Gibson, J.W. Rodgers, « *Properties of Ion-Bombarded Fused Quartz for Integrated Optics* », Appl. Opt. **11** (6), 1313-1316, (1972).
- [Strasser1992] T. A. Strasser, M. C. Gupta, « *Optical loss measurement of low-loss thin-film waveguides by photographic analysis* », Appl. Opt. **31** (12), 2041-2046, (1992).
- [Strohhöfer2003] C. Strohhöfer, A. Polman, « *Absorption and emission spectroscopy in Er^{3+} - Yb^{3+} doped aluminum oxide waveguides* », Opt. Mat. **21**, 705-712, (2003).
- [Su2005] L. Su, J. Xu, H. Li, L. Wen, W. Yang, Z. Zhao, J. Si, Y. Dong, G. Zhou, « *Crystal growth and spectroscopic characterization of Yb-doped and Yb, Na-codoped CaF_2 laser crystals by TGT* », J. of Cryst. Growth **277**, 264-268, (2005).
- [Szachowicz2006] M. Szachowicz, S. Tascu, M.F. Joubert, P. Moretti, M. Nikl, « *Realization and infrared to green upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ ion-implanted optical waveguides* », Opt. Mater. **28**, 162-166, (2006).
- [Tosello2001] C. Tosello, F. Rossi, S. Ronchin, R. Rolli, G. Righni, F. Pozzi, S. Pelli, M. Fossi, E. Moser, M. Montagna, M. Ferrari, C. Duverger, A. Chiappini and C. De Bernardi, « *Erbium-activated silica-titania planar waveguides on silica-in-silicon substrates prepared by rf sputtering* », J. Non-Cryst. Solids **284**, 230-236, (2001).

[Tsang2003] Y. H. Tsang, T. A. King, T. Thomas, C. Udell, M. C. Pierce, « *Efficient high power Yb^{3+} -silica fibre laser cladding-pumped at 1064 nm* », Opt. Comm. **215** (4-6), 381-387, (2003).

[Ulrich1973] R. Ulrich, R. Torge, « *Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler* », Appl. Opt. **12** (12), 2901-2908, (1973).

[Ulrich1973] G.L. Vossler, C.J. Brooks, K.A. Winik, « *Planar Er:Yb glass ion exchanged waveguide laser* », El. Lett. **31** (14), 1162-1163, (1995).

[Wilson1999] F.J. Wilson, J.J. Lewandowski, B.K. Nayar, D.J. Robbins, P.J. Williams, N. Carr and F.O. Robson, « *9.5W CW output power from high brightness 980nm InGaAs/AlGaAs tapered laser arrays* », Electronics Letters **35**,1 (1999).

[Yiou2003] S. Yiou, F. Balembois, K. Schaffers, P. Georges, « *Efficient laser operation of an Yb:S-FAP crystal at 985nm* », Appl. Opt. **42** (24), 4883-4886, (2003).

[Yiou2005] S. Yiou, F. Balembois, P. Georges, « *Numerical modeling of a continuous-wave Yb-doped bulk crystal laser emitting on a three-level laser transition near 980nm* », J. Opt. Soc. Am. B **22** (3), 572-581, (2005).

[Ylä-Jarkko2003] K.H. Ylä-Jarkko, R. Selvas, D.B.S. Soh, J.K. Sahu, C.A. Codemard, J. Nilsson, S.A. Alam, A.B. Grudinin, « *A 3.5W 977nm cladding-pumped jacketed-air clad ytterbium-doped fiber laser* », ASSP 2003.

[Zenteno2001] L.A. Zenteno, J.D. Minelly, A. Liu, A.J.G. Ellison, S.G. Crigler, D.T. Walton, D.V. Kuksenkov, M.J. Dejneka, « *1W single-transverse-mode Yb-doped double-clad fibre laser at 978nm* » Elec. Lett. **37**, 819-820, (2001).

[Ziegler1985] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, « *The Stopping and Range of Ions in Solids* », Pergamon Press, New York (1985) (new edition in 2003) www.srim.org

L'objectif de cette thèse était l'étude de matériaux lasers dopés Yb^{3+} permettant l'émission laser autour de $1\mu\text{m}$ et présentant des larges bandes. Dans ce cadre, nous avons entrepris deux voies d'exploration, l'une portant sur les matériaux massifs et l'autre en optique guidée planaire.

Au cours du chapitre I, nous avons, à l'aide de mesures de spectroscopie sélective à basse température couplées à des calculs de champ cristallin, pu mettre en évidence les sites présents à basse et à forte concentration en ions Yb^{3+} dans la matrice de CaF_2 .

L'étude spectroscopique sur les cristaux de fluorine faiblement dopés en ions terres, a permis de caractériser les sites isolés de symétrie C_{4v} , O_h et C_{3v} . Ainsi, les résultats apportés sur les sites de symétrie C_{4v} et O_h ont permis de combler les lacunes présentes dans la littérature. Le troisième type de site qui n'avait à notre connaissance jamais encore été observé a pu être répertorié. En nous appuyant sur des calculs de champ cristallin, nous l'avons associé à un site de symétrie C_{3v} .

En travaillant sur des cristaux codopés $\text{Yb}^{3+}\text{-Na}^+$, nous avons également mis en évidence des sites de symétrie C_{2v} , et montré que l'ajout de sodium tendait à réorganiser la répartition des ions Yb^{3+} sous la forme de site de propriétés spectroscopiques proches de celles des sites de symétrie O_h .

L'étude détaillée des différents sites présents à basse concentration a pu être menée grâce à la qualité des cristaux fabriqués au laboratoire et en particulier aux très faibles teneurs en impuretés qui sont souvent sources de confusion dans les études antérieures.

Dans ce premier chapitre, l'étude spectroscopique des cristaux plus fortement dopés en terres rares ($>1\%$ at.) a été également abordée. Les travaux sur la spectroscopie de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ pour des teneurs en Yb^{3+} élevées rapportés dans la littérature sont peu nombreux et non convergents. Le résultat de notre étude confirme en premier lieu ce qui apparaît dans un grand nombre d'études utilisant d'autres techniques que la spectroscopie (RPE, EXAFS), à savoir qu'un site majoritaire, caractéristique des agrégats, se forme lorsque la concentration augmente au-delà de 0.1% at.

Grâce à une étude très détaillée utilisant des cristaux peu dopés, pour lesquels les bandes vibrationnelles ne masquent pas les transitions, nous avons établi le diagramme en énergie caractéristique du site étudié. Ces résultats remettent en cause les deux seules études spectroscopiques réalisées jusqu'à présent et apportent ainsi une explication qui nous semble plus juste. La confirmation des résultats expérimentaux à l'aide de calculs de champ cristallin est actuellement en cours.

Le chapitre II était consacré au fonctionnement laser des cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$. L'étude laser en pompage $\text{Sa}:\text{Ti}$ a conduit sur un cristal dopé 2%at. en Yb^{3+} , à des rendements en puissance absorbée de 50% avec un large domaine d'accordabilité s'étendant de 1000 à 1060nm. A l'aide de mesures spectroscopiques à température ambiante, nous avons caractérisé les sections efficaces ainsi que la durée de vie du centre émetteur. La connaissance de ces paramètres, nous a alors permis de modéliser notre système laser et ainsi d'estimer le potentiel de la fluorine dopée Yb. L'influence de la longueur d'onde de pompage sur les performances laser a notamment été étudiée en détail.

Le fort potentiel de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ a été confirmé par plusieurs collaborations qui ont conduit à d'excellents résultats, en laser de puissance, en régime femtoseconde, en fonctionnement bi-fréquence. Une collaboration avec l'Institut d'Optique (Orsay) a conduit grâce à un pompage diode à 980nm sur un cristal dopé 5%at. en Yb^{3+} , à obtenir des impulsions de 150fs et 220fs avec des puissances moyennes respectives de 0.9 et 1.4W. D'autres collaborations sont actuellement en cours entre autre avec Thalès pour la réalisation de laser Tera Hertz et dans le cadre du projet POLARIS pour la conception d'amplificateurs de fortes puissances. La bonne tenue aux flux combinée aux larges bandes d'émission et d'absorption ainsi qu'à la simplicité du protocole de synthèse, en font des cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ des candidats très intéressants pour une large gamme d'applications lasers (lasers en régime continu, à impulsions brèves, amplificateurs).

La formation d'agrégats de terre rare dans lesquels les distances inter-ioniques sont petites a également pour conséquence de favoriser les transferts d'énergie dans le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$. Nous avons exploité cet effet en fabriquant des cristaux de CaF_2 codopés Yb-Nd.

L'étude spectroscopique de ces cristaux co-dopés a permis de mettre en évidence le transfert très efficace des ions Nd^{3+} vers les ions Yb^{3+} . L'émission laser a ainsi pu être observée sur un cristal de fluorine dopé 1%at. Nd^{3+} et 2%at. Yb^{3+} avec un rendement en puissance incidente de 5.9%, ainsi qu'une accordabilité allant de 1025 à 1055nm. Le pompage a été effectué à l'aide d'un $\text{Sa}:\text{Ti}$ à 795nm sur une des raies d'absorption du néodyme.

Le pompage effectué à 795nm sur les ions Nd^{3+} permettrait d'augmenter l'efficacité de pompage grâce aux grandes sections efficaces d'absorption des ions Nd^{3+} , de diminuer les contraintes sur le choix des miroirs, mais aussi d'obtenir un plus large domaine d'accordabilité que celui obtenu à partir des cristaux simplement dopés Yb^{3+} .

Par conséquent une étude en fonction des concentrations doit encore être effectuée pour optimiser l'efficacité du système.

Un second type de co-dopage avec des ions Na^+ , a été étudié. Un cristal de CaF_2 dopé 5.9%at. en Na^+ et 2.2%at. en Yb^{3+} a ainsi conduit à l'obtention de l'effet laser en pompage $\text{Sa}:\text{Ti}$ avec des rendements en puissance absorbée de l'ordre de 24%. L'optimisation de ce système nécessiterait la connaissance des sections efficaces des sites C_{2v} qui mettent en jeu des ions Na^+ proches voisins d'ions Yb^{3+} . L'ajout de sodium entraîne une structuration des spectres ainsi qu'une augmentation de la durée de vie effective des ions Yb^{3+} . Sur un cristal de $\text{CaF}_2 : 2.2\% \text{Yb}^{3+}, 5.9 \text{Na}^+$, nous avons relevé une durée de vie de 4.32ms alors que dans les cristaux simplement elle admet une valeur de 2.1ms. Cette augmentation de la durée de vie lors de l'ajout de sodium dans les cristaux de $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$ s'avère être particulièrement intéressant pour la réalisation de sources en régime déclenché.

Dans la dernière partie de cette thèse (chapitre III), nous nous sommes intéressés à la réalisation d'une source laser compacte émettant à 980nm. Ces sources présentent un grand intérêt pour le pompage des amplificateurs télécoms dopés erbium. A l'aide de notre modèle laser, nous avons étudié l'effet du confinement sur l'accordabilité laser et ainsi mis en évidence la faisabilité de notre étude. Deux voies d'exploration ont alors été investiguées pour réaliser des guides d'ondes, la première est la pulvérisation magnétron réactive et la seconde l'implantation ionique.

Les guides d'ondes de silice dopés Yb, Ge et Ti fabriqués par pulvérisation magnétron réactive de verres multi-composants ont été élaborés au sein du laboratoire SIFCOM dans le cadre d'un projet soutenu par l'Anvar. La conception de guides d'onde par cette méthode est assez délicate, car il faut déterminer les paramètres de dépôt (atmosphères, température, géométrie des pièces de codopants...) adéquats pour trouver la composition souhaitée (concentration en Yb^{3+} , en Ge, indice élevé). Nous avons cependant réussi à obtenir des guides photosensibles grâce à l'introduction de germanium, et fortement dopés en ytterbium ($5.9 \cdot 10^{20} \text{ ions cm}^{-3}$). A l'aide d'une modélisation numérique d'un système laser basé sur cette composition, nous avons conclu que la concentration en terre rare ainsi que la durée de vie effective des ions Yb^{3+} (610 μs) présents dans nos guides étaient optimales. Les guides d'ondes fabriqués présentent cependant des pertes de propagation de l'ordre de la dizaine de dB/cm qui sont trop importantes pour pouvoir observer l'émission laser. Plusieurs points restent donc à être optimisés. Il faut réduire les pertes de propagation tout en maintenant l'indices de réfraction des couches élevé. L'amélioration du procédé de fabrication est en cours pour atteindre cet objectif dans le courant de l'année 2007.

La seconde méthode employée, consistant à utiliser l'implantation de protons sur des cristaux de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, est très préliminaire. Les guides élaborés au sein du LPCML ont cependant permis d'observer l'aspect non destructif de cette méthode sur les propriétés spectroscopiques de ions Yb^{3+} . Pour la première fois, nous avons ainsi pu observer le guidage de la lumière dans du $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ implanté par des protons. L'étude est toujours en cours.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de sources lasers à base d'ions Yb^{3+} pour une émission autour de $1\mu\text{m}$. Le premier objectif de ce travail était d'étudier des cristaux massifs dopés Yb^{3+} fabriqués au CIRIL pour réaliser des sources lasers en régime continu et en régime à impulsions brèves. Pour cela, nous avons concentré notre attention sur la matrice de CaF_2 dopée Yb^{3+} qui combine les propriétés des cristaux (bonne conductivité thermique) et des verres (larges bandes d'émission). Bien que largement étudié par le passé, le CaF_2 dopé par de l'ytterbium trivalent n'avait pas encore fait l'objet d'une étude spectroscopique détaillée. L'examen du fonctionnement laser a donc été précédé d'une étude spectroscopique pour de faibles et de forts taux de dopage en ions Yb^{3+} . Les sites dits isolés ainsi que les agrégats d'ions terres rares ont pu être caractérisés clairement. Une étude laser expérimentale et théorique a ensuite été menée qui a conduit à d'excellentes performances, en régime continu ou femtoseconde, plaçant le $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ comme un des plus sérieux candidats pour ce type de source. Le second objectif de cette thèse était l'étude d'une source laser en optique intégrée émettant à 980 nm, utile dans le domaine des télécommunications (pompage des amplificateurs dopés erbium). Deux voies d'exploration ont été examinées, l'une sur des guides de $\text{SiO}_2:\text{Yb},\text{Ti},\text{Ge}$ fabriqués par pulvérisation magnétron réactive et l'autre sur des guides de $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ élaborés par implantation ionique. De premiers résultats expérimentaux ont été obtenus, et un modèle laser théorique nous a permis de prédire l'émission laser à 980 nm dans ce type de structure.

Ytterbium doped materials for broad band laser emission around $1\mu\text{m}$

This thesis is dedicated to the study of Yb^{3+} doped material for laser applications around $1\mu\text{m}$. The first purpose of this work was to study bulk crystals doped with Yb^{3+} ions grown at the CIRIL laboratory to obtain CW as well as short pulses laser sources. In this way, we have decided to focus our attention on CaF_2 host doped with Yb^{3+} which combines the properties of crystals (high thermal conductivity) and of glasses (broad absorption and emission bands). Despite the fact that this matrix had been deeply studied in the past, there was no comprehensive spectroscopic study on CaF_2 doped with Yb^{3+} . Consequently, before starting laser experiments, a detailed spectroscopic study at low as well as at high ytterbium doping level was achieved. Therefore, isolated sites and clusters appearing at high Yb concentration have been clearly identified. An experimental and theoretical laser study has then been carried out conducing to remarkable laser results in CW and femtosecond regime, making $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ a serious candidate for this kind of laser sources. The second objective of this thesis was the study of an optically integrated laser sources emitting at 980 nm for the realization of pumping sources useful for the telecommunications (to pump erbium amplifiers). In this goal, two studies have been conduced, the first on $\text{Yb},\text{Ti},\text{Ge}:\text{SiO}_2$ waveguides fabricated by Rf magnetron sputtering and the second on $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ waveguides fabricated by ionic implantation. Thus, first experimental results have been obtained and a theoretical laser model paves the way to optimize laser emission at 980 nm in such waveguides.

Mots-clés :

YTTERBIUM, FLUORINE, SPECTROSCOPIE, LASERS MATERIAUX, GUIDES D'ONDES OPTIQUES, AGREGATS (CRISTALLOGRAPHIE), TERRES RARES

Discipline : Optique fondamentale et milieux dilués

Intitulé et adresse du laboratoire :

Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL)
ENSICAEN, CNRS, CEA, Université de Caen, 6 Boulevard Maréchal Juin 14050 Caen Cedex France